

# **Neuartige schaltbare columnare Flüssigkristalle**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr.rer.nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Andreas Schultz  
aus Braunschweig

1. Referentin:	Prof. Dr. Sabine Laschat
2. Referent:	Prof. Dr. Henning Hopf
eingereicht am:	10.02.2003
mündliche Prüfung am:	16.04.2003

**2003**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch Prof. Dr. S. Laschat, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

#### Publikationen

*Tetraphenylethene-Derived Columnar Liquid Crystals and Their Oxidative Photocyclization*, Andreas Schultz, Sabine Laschat, Siegmund Diele, Manfred Nimtz, *Eur. J. Org. Chem* **2003**, im Druck.

*Highly Branched Alkanoic Acids from the Preen-Gland Wax of the Domestic Goose as Building Blocks for Chiral Triphenylenes*, Andreas Schultz, Sabine Laschat, Michael Morr, Siegmund Diele, Michael Dreyer, Gerhard Bringmann, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3909-3918.

*Novel Columnar Tetraphenylethenes via McMurry Coupling*, Andreas Schultz, Siegmund Diele, Sabine Laschat, Manfred Nimtz, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 441-445.

#### Tagungsbeiträge

*Synthesis of novel columnar liquid crystals with a tetraphenylethene core*, Andreas Schultz, Sabine Laschat, *JCF-Frühjahrssymposium 2002 - Euregionale*, 13.-15. März, **2002**, Aachen.

*Synthesis of novel columnar liquid crystals with a tetraphenylethene core*, Andreas Schultz, Sabine Laschat, *4th Workshop on Functional Materials: Synthesis and Characterisation of Mesoscale Systems*, 5.-6. April, **2001**, Geesthacht.



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis September 2002 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter der Anleitung und Themenstellung von Prof. Dr. S. Laschat angefertigt.



Die vorliegende Arbeit möchte ich  
an dieser Stelle ausdrücklich  
*MEINEM SCHNECKCHEN*  
und  
*MEINEN ELTERN*  
widmen.





## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1.	Flüssigkristalle	1
1.2.	Columnare Mesophasen	4
<b>2.</b>	<b>Problemstellung</b>	<b>7</b>
<b>3.</b>	<b>Tetraphenylethen als schaltbarer Zentralkern columnarer Mesogene</b>	<b>12</b>
3.1.	Einführung	12
3.2.	Synthese von Tetrakis(4-decyloxyphenyl)ethen <b>21</b>	14
3.3.	Gallussäure-Einheiten als Strukturelement mesogener Tetraphenylethenderivate	17
3.3.1.	Synthese von Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethen <b>34</b>	18
3.3.2.	Synthese der Benzoessäurederivate <b>35 - 43</b>	19
3.3.3.	Synthese der Tetrakis[4-(alkyloxybenzoyloxy)phenyl]ethene <b>25 - 33</b>	21
3.3.4.	Untersuchung der mesogenen Eigenschaften	26
3.4.	Variation der Elektronendichte im Zentralkern zur Modifikation von Mesophasen und Schaltbarkeit	31
3.5.	Synthese der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenyl]ethene <b>58 - 63</b>	33
3.5.1.	Synthese von 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol <b>79</b>	33
3.5.2.	Synthese von Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyloxy)phenylketon <b>77</b>	34
3.5.3.	Synthese der Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenylketone <b>67 - 72</b>	35
3.5.4.	Synthese der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenyl]-ethene <b>58 - 63</b>	39
3.5.5.	Untersuchung der mesogenen Eigenschaften	42
3.6.	Synthese der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenyl]ethene <b>64 - 66</b>	46
3.6.1.	Synthese von Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenylketon <b>78</b>	46
3.6.2.	Synthese der Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenylketone <b>73 und 74</b>	48
3.6.3.	Synthese der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenyl]-ethene <b>64 und 65</b>	51
3.6.4.	Synthese von Tetrakis[4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenyl]ethen <b>86</b>	52
3.6.5.	Synthese von Tetrakis[4-(3',4',5'-tridodecyloxyphenyl)phenyl]ethen <b>66</b>	53
3.6.6.	Untersuchung der mesogenen Eigenschaften	56
3.7.	Photochemische Schaltung der mesogenen Tetraphenylethenderivate	58
3.7.1.	Untersuchung der mesogenen Eigenschaften	63
3.8.	Zusammenfassung der Ergebnisse	65

<b>4.</b>	<b>Kronenether als schaltbare Strukturelemente columnarer Mesogene</b>	<b>66</b>
4.1.	Einführung	66
4.2.	Versuche zur Darstellung des Kronenetherderivates <b>10</b> nach Weg A	69
4.2.1.	Erster Syntheseversuch von <b>10</b>	69
4.2.2.	Zweiter Syntheseversuch von <b>10</b>	72
4.3.	Versuche zur Darstellung des Kronenetherderivates <b>10</b> nach Weg B	73
4.3.1.	Dritter Syntheseversuch von <b>10</b>	73
4.3.2.	Vierter Syntheseversuch von <b>10</b>	77
4.3.3.	Fünfter Syntheseversuch von <b>10</b>	80
4.4.	Untersuchung der mesogenen Eigenschaften der Kronenetherderivate <b>125 - 130</b>	86
4.5.	Schaltung der mesogenen Kronenetherderivate durch Komplexierungsexperimente	91
4.5.1.	Untersuchung der mesogenen Eigenschaften der Kaliumiodid-komplexe <b>147 - 152</b>	94
4.6.	Zusammenfassung der Ergebnisse	97
<b>5.</b>	<b>Untersuchung des Einflusses von Chiralität auf die mesogenen Eigenschaften von Triphenylenen</b>	<b>98</b>
5.1.	Einführung	98
5.2.	Synthese der chiralen Triphenylenderivate <b>12</b> und <b>13</b>	101
5.2.1.	Synthese der Alkylbromide <b>168</b> und <b>169</b>	101
5.2.2.	Synthese der 1,2-Dialkyloxybenzole <b>166</b> und <b>167</b>	102
5.2.3.	Versuche zur Synthese der Triphenylene <b>12</b> und <b>13</b>	104
5.2.4.	Synthese von <b>12</b> und <b>13</b> auf einem alternativen Weg	105
5.3.	Untersuchung des mesogenen Verhaltens von Hexaalkyloxytriphenylenmischungen mit <b>12</b> und <b>13</b>	108
5.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	111
<b>6.</b>	<b>Mesogene Tetrathiafulvalen-Derivate als Donorsysteme in Charge-Transfer-Komplexen</b>	<b>113</b>
6.1.	Einführung	113
6.2.	Alkyloxybenzoesäuresubstituierte Tetrathiafulvalene als mögliche Donorsysteme in Charge-Transfer-Komplexen	117
6.2.1.	Darstellung von 2,3,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)tetrathiafulvalen <b>193</b>	117
6.2.2.	Versuche zur Darstellung der Tetrathiafulvalenderivate <b>190 - 192</b>	119
6.3.	Zusammenfassung der Ergebnisse	122

<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
7.1.	Zusammenfassung	123
7.2.	Ausblick	130
<b>8.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>134</b>
8.1.	Allgemeine Bemerkungen	134
8.1.1.	Lösungsmittel	134
8.1.2.	Analytik und Chromatographie	134
8.2.	Versuche zu Kapitel 3.	136
8.2.1.	Versuche zu Kapitel 3.2.	136
8.2.2.	Versuche zu Kapitel 3.3.	139
8.2.3.	Versuche zu Kapitel 3.5.	160
8.2.4.	Versuche zu Kapitel 3.6.	178
8.2.5.	Versuche zu Kapitel 3.7.	192
8.3.	Versuche zu Kapitel 4.	195
8.3.1.	Versuche zu Kapitel 4.2.	195
8.3.2.	Versuche zu Kapitel 4.3.	200
8.3.3.	Versuche zu Kapitel 4.5.	225
8.4.	Versuche zu Kapitel 5.	231
8.5.	Versuche zu Kapitel 6.	242
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>254</b>
<b>10.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>260</b>

**Danksagung**

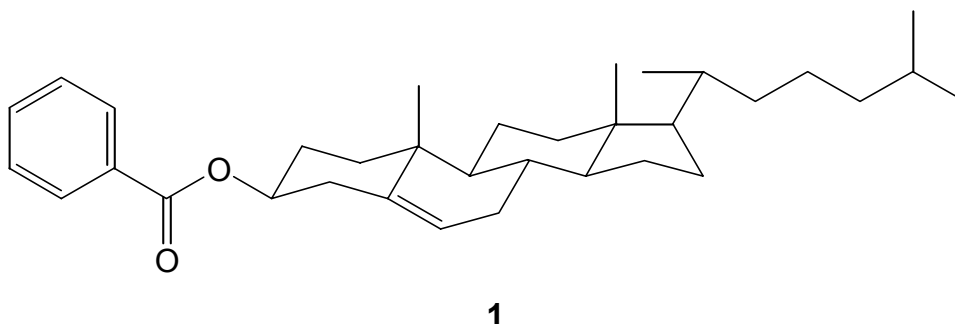
**Lebenslauf**



## 1. Einleitung

### 1.1. Flüssigkristalle

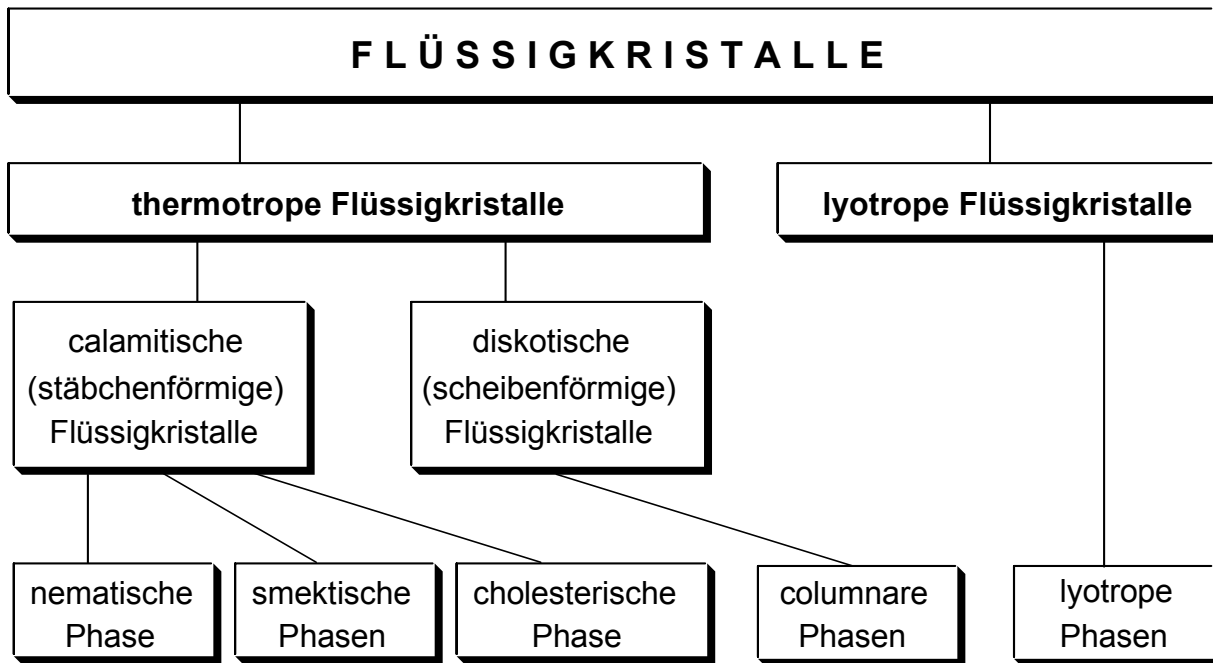
Im Jahr 1888 stellte der österreichische Botaniker *Reinitzer* beim Schmelzen des Benzoessäurecholesterylesters **1** (Schema 1) fest, dass diese Substanz „zwei Schmelzpunkte zeigt“.<sup>[1]</sup> Er war damit der Erste, der das Phänomen beobachten konnte, dass manche organischen Kristalle beim Erwärmen nicht direkt in den flüssigen Zustand übergehen, sondern in definierten Temperaturgrenzen eine oder mehrere zusätzliche Phasen durchlaufen.



**Schema 1**

Diese Entdeckung führte zu einer intensiven Erforschung derartiger Substanzen. 1899 wurde von *Lehmann* der Begriff „flüssige Kristalle“ geprägt.<sup>[2]</sup> Diese Terminologie impliziert, dass die Substanzen in der „flüssigkristallinen Phase“ zum einen richtungsabhängige (anisotrope) physikalische Eigenschaften wie in einem Kristall zeigen, zum anderen aber auch die Beweglichkeit einer isotropen Flüssigkeit aufweisen.

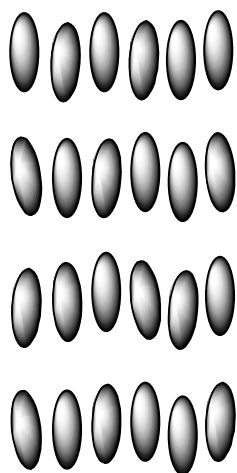
Die Forschung auf dem Gebiet der Flüssigkristalle, die mit über 15000 Vertretern eine weit verbreitete Substanzklasse in der organischen Chemie darstellen, führte zu der Entdeckung zahlreicher unterschiedlicher flüssigkristalliner Phasen, die heute allgemein als „Mesophasen“ bezeichnet werden und wie in Abbildung 1 dargestellt eingeteilt werden können.<sup>[3]</sup> Man unterscheidet zunächst thermotrope Flüssigkristalle („Mesogene“), bei denen die Mesophasen durch Temperaturveränderung gebildet werden, von lyotropen Flüssigkristallen, bei denen die Mesophasen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses zweier Komponenten entstehen, beispielsweise in Tensiden und Zellmembranen. Die thermotropen Mesogene werden hinsichtlich ihrer Struktur in calamitische (stäbchenförmige) Flüssigkristalle und diskotische



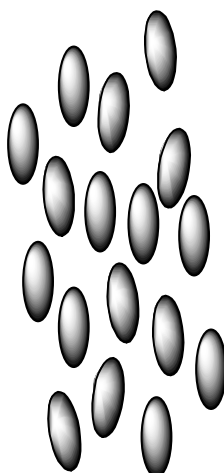
**Abbildung 1**

(scheibenförmige) Flüssigkristalle, auf die in Kapitel 1.2. näher eingegangen wird, unterteilt. Lange Zeit waren nur calamitische Mesogene bekannt. Die von ihnen gebildeten Mesophasen werden als smektisch, nematisch und cholesterisch klassifiziert.<sup>[4]</sup>

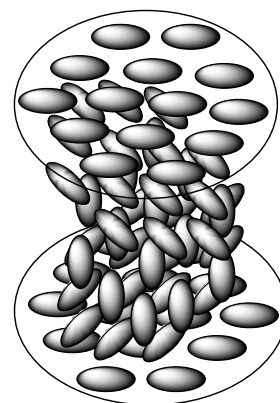
Allgemein entstehen Mesophasen in Molekülen, in denen in den drei Raumrichtungen unterschiedlich große Anziehungskräfte herrschen. Bei diesen Molekülen werden daher beim Erwärmen nicht alle im Kristall vorliegenden starken Wechselwirkungen gleichzeitig aufgelöst, was zu einem Schmelzen in die isotrope Flüssigkeit führen würde, sondern zunächst nur die Wechselwirkungen in einer oder zwei Raumrichtungen. Werden die starken Wechselwirkungen in einer Raumrichtung aufgelöst und bleiben sie in den anderen beiden Raumrichtungen bestehen, entsteht eine smektische Mesophase (Schema 2). In dieser bilden die Moleküle eine Schichtstruktur. Zwischen den Schichten bestehen nur geringe Anziehungskräfte, daher sind diese leicht gegeneinander verschiebbar. In Abhängigkeit von der Anordnung der Moleküle innerhalb einer Schicht zueinander können unterschiedliche smektische Phasen gebildet werden.<sup>[5]</sup> In der nematischen Mesophase bestehen nur noch in einer Raumrichtung starke Wechselwirkungen. Die Schichtstruktur wird aufgelöst, und die Moleküle ordnen sich parallel ihrer Längsachsen zueinander an. Einige Substanzen durchlaufen daher beim Erwärmen zunächst eine oder mehrere smektische Mesophasen und anschließend bei höheren Temperaturen eine nematische Mesophase, bevor sie am „Klärpunkt“ in die isotrope Flüssigkeit übergehen (Polymorphie).



smektische Mesophase



nematische Mesophase



cholesterische Mesophase

## Schema 2

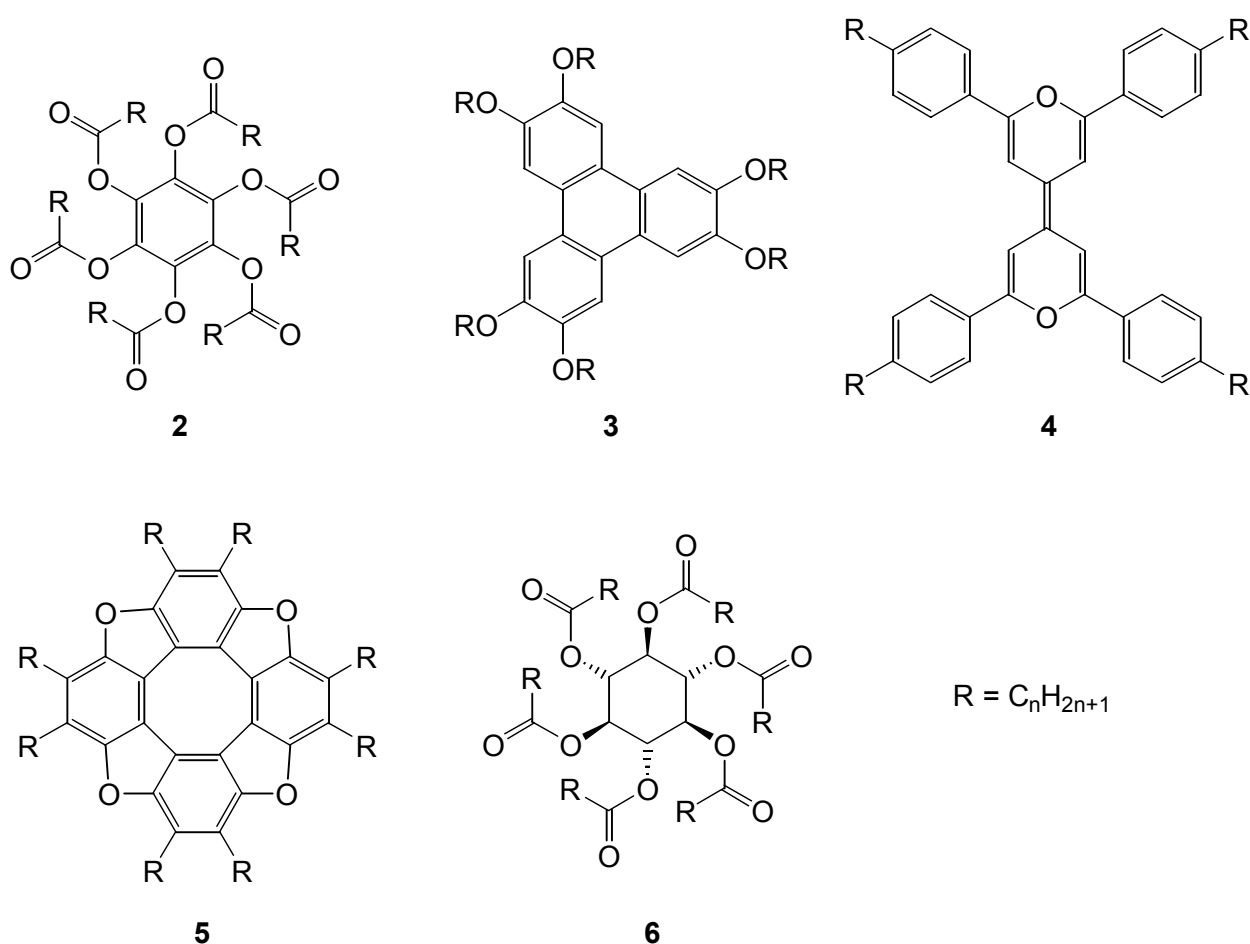
Die cholesterische Mesophase ist ein Spezialfall einer nematischen Mesophase und tritt bei chiralen Substanzen oder durch Dotierung eines nematischen Flüssigkristalls mit einer chiralen Gastverbindung auf. In der cholesterischen Mesophase entspricht die Molekülanordnung der gegeneinander um einen konstanten Winkel gedrehten paralleler nematischer Schichten. Es liegt demnach eine helixartige Windung der Molekülachsen vor.

Zur Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen von Flüssigkristallen und den dazugehörigen Enthalpien werden differentiell kalorimetrische Messungen durchgeführt. Diese können allerdings keine Informationen über die Art der auftretenden Mesophasen liefern. Hinweise darüber sind durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen zu erhalten. Da Mesophasen, ebenso wie Kristalle, doppelbrechend sind, beobachtet man hier für bestimmte Mesophasen charakteristische Texturen, die durch Diskontinuitäten und Defektanordnungen in der Mesophasenstruktur gebildet werden. Zur endgültigen Strukturaufklärung werden Röntgenbeugungsmuster der Mesophasen verwendet.

Der intensiven Forschung auf dem Gebiet der Flüssigkristalle liegt eine breite Anwendbarkeit dieser Substanzen zugrunde, die weit über die bekannteste Anwendung in Flachbildschirmen <sup>[6]</sup> und anderen elektrooptischen Anzeigeeinheiten („Liquid Crystal Displays“, LCD's <sup>[7]</sup>) z.B. für Uhren, Taschenrechner und Kfz-Armaturen hinausgeht. Flüssigkristalline Verbindungen wurden beispielsweise zum Nachweis der optischen Aktivität und zur Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Verbindungen, <sup>[8]</sup> als Lösungsmittel in der NMR-Spektroskopie <sup>[9]</sup> und anderen spektroskopischen Methoden, zu mechanistischen Untersuchungen, <sup>[10]</sup> als stationäre Phasen in der Gaschromatographie <sup>[11]</sup> sowie zur Werkstoffprüfung <sup>[12]</sup> und in der medizinischen Diagnostik verwendet.

## 1.2. Columnare Mesophasen

Der indische Chemiker *Chandrasekhar* machte 1977 anhand von hexasubstituierten Benzolderivaten **2** erstmals die Beobachtung, dass nicht nur längliche, stabförmige Moleküle, sondern auch Verbindungen, deren Struktur einer Scheibe ähneln, zur Ausbildung von Mesophasen in der Lage sind.<sup>[13]</sup> Derartige diskotische Verbindungen bestehen in der Regel aus einem flachen, starren, meist aromatischen Kern, umgeben von einer Anzahl langkettiger Alkylreste, die mindestens vier Kohlenstoffatome enthalten. In Schema 3 sind einige Beispiele für die Struktur des zentralen Kerns diskotischer Verbindungen dargestellt. Hierbei zählen hexasubstituierte Benzolderivate **2**, Triphenylene **3** und Bipyranylidene **4** zu den seit längerer Zeit bekannten Verbindungsklassen. Auch in der heutigen Forschung werden immer wieder neue Strukturen für den Zentralkern diskotischer Verbindungen entdeckt. Hierzu gehören die Tetraoxa[8]circulene **5**.<sup>[14]</sup> Das Beispiel der *scyllo*-Inosite **6**<sup>[15]</sup> zeigt, dass auch diskotische Substanzen mit nicht aromatischen Zentralkernen mesogene Eigenschaften haben können.



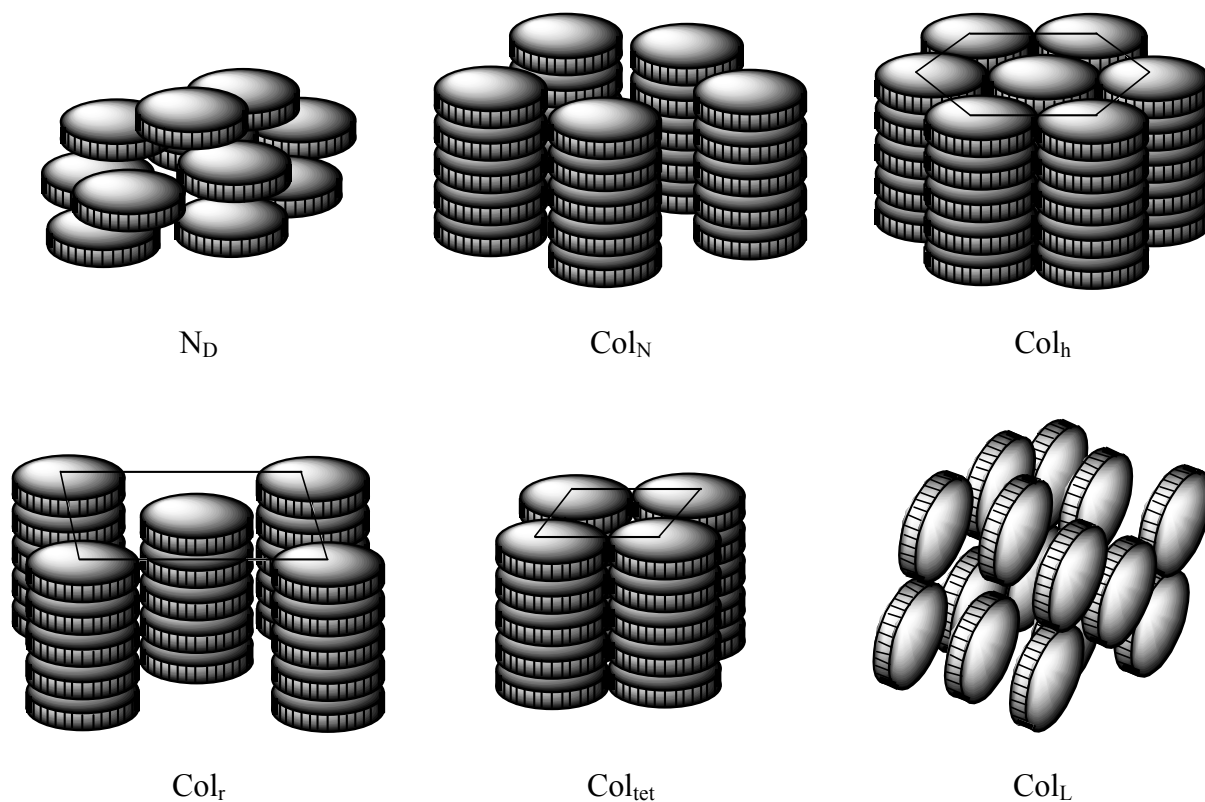
**Schema 3**

Neben den genannten Substanzen sind zahlreiche andere diskotische Verbindungen bekannt.<sup>[16]</sup> Darüber hinaus existiert eine Anzahl von niedermolekularen diskotischen Metallomesogenen,



wie z.B. Phthalocyanin-, Porphyrin-, Benzylamin-, Calixaren- und Cyclopentadienyl-Metallkomplexe, die anisotrope Schmelzeigenschaften zeigen.<sup>[17]</sup> Kürzlich entdeckte *Barberá* eine Reihe von halogenierten Indenen, die mit diskotischen Molekülen identische mesogene Eigenschaften zeigen, ohne die charakteristischen Alkylsubstituenten in der Peripherie zu besitzen.<sup>[18]</sup>

Diskotische Moleküle können mehrere Arten von Mesophasen bilden. Hierbei wird zwischen nematischen und columnaren Phasen unterschieden (Schema 4). In der nematisch diskotischen Phase ( $N_D$ ) liegt eine parallele, verschobene Anordnung der Moleküle vor, wobei die Moleküle bezüglich ihrer Scheibenebene annähernd parallel zueinander liegen. Am häufigsten tritt jedoch bei diskotischen Mesogenen eine columnare Anordnung auf. In der columnar nematischen Phase ( $Col_N$ ) liegt eine Stapelung der Moleküle, die innerhalb einer Säule eine Nahordnung besitzen, vor. Zwischen den Säulen existiert keine Nahordnung, daher ist diese columnare Überstruktur mit den stäbchenförmigen Molekülen in calamitisch nematischen Phasen vergleichbar. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass sich die Säulen parallel zueinander unter Bildung eines zweidimensionalen Gitters anordnen. Man unterscheidet hier zwischen hexagonalen ( $Col_h$ ), rechtwinkligen ( $Col_r$ ) und tetragonalen ( $Col_{tet}$ ) columnaren Mesophasen. Eine ebenfalls auftretende smektische Anordnung der Moleküle, bei der diese schichtweise parallel zueinander liegen, wird als lamellar columnare Phase ( $Col_L$ ) bezeichnet.<sup>[17]</sup>



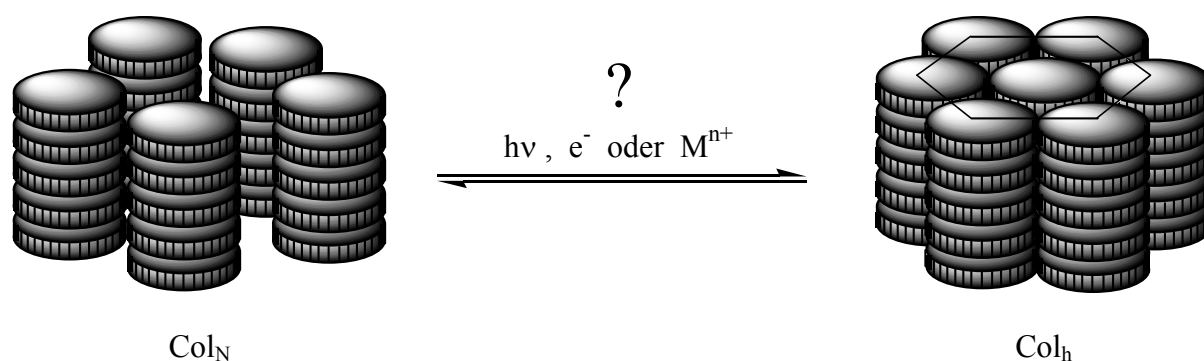
Schema 4

Columnare Flüssigkristalle zeigen für Anwendungen in der Optoelektronik vielversprechende Eigenschaften.<sup>[19]</sup> Sie erfüllen zum einen die hierfür notwendige Voraussetzung, durch die spontane Selbstorganisation in der fluiden Mesophase makroskopisch einheitliche Filme zu bilden. Zum anderen weisen die Moleküle in der Mesophase eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und damit verbundene Leitfähigkeit entlang der eindimensionalen Molekülstapel auf, was eine Anwendung von columnaren Mesogenen als Photoleiter möglich macht.<sup>[20]</sup> Weiterhin ist eine Verwendung von columnaren Flüssigkristallen in organischen Licht-emittierenden Dioden (LED's)<sup>[21]</sup> und in der optischen Datenspeicherung<sup>[22]</sup> vorstellbar.

## 2. Problemstellung

Im Gegensatz zum großen Interesse an den seit langem bekannten ferroelektrisch schaltbaren calamitischen Flüssigkristallen,<sup>[23]</sup> auf denen die Technik der LCD's und Flachbildschirme basiert, ist die Schaltbarkeit von columnaren Flüssigkristallen bisher weniger intensiv untersucht worden. Dieses geringere Interesse ist mit der in der Regel hohen Viskosität von columnaren Mesophasen zu erklären, da diese eine Schaltung durch die geringe Flexibilität der Moleküle erschwert. Außerdem sind columnare Mesophasen im Gegensatz zu calamitischen Flüssigkristallen aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen der Zentralkerne nur bei vergleichsweise hohen Temperaturen stabil. Die Untersuchungen zur Schaltbarkeit von columnaren Flüssigkristallen beschränkte sich daher bis heute im wesentlichen auf die Orientierung der in den Mesophasen gebildeten Molekülstapel innerhalb von Filmen. So ist es beispielsweise möglich, durch Temperatureinflüsse eine Umorientierung der Stapel von einer relativ zur Filmebene senkrechten in eine parallele Anordnung zu induzieren.<sup>[19a]</sup> Weiterhin besteht die Möglichkeit zur Schaltung der Molekülstapelorientierung in Filmen durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht<sup>[24]</sup> oder durch Schwingungsanregung mittels Laserbestrahlung.<sup>[25]</sup> Eine der wenigen Beispiele für ferroelektrisch schaltbare columnare Flüssigkristalle sind von *Barberá* dargestellte Metallomesogene.<sup>[26]</sup> Diese zeigen reversible Veränderungen in ihren Texturen bei Anlegen eines alternierenden elektrischen Feldes.

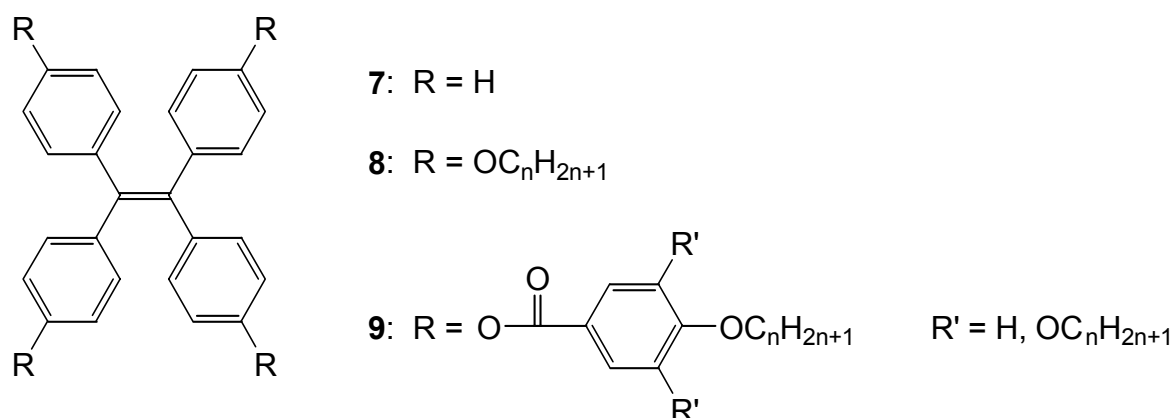
Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung, ob bei columnaren Mesogenen auch andere als die bisher beschriebenen Schaltvorgänge möglich sind. Die zu untersuchenden Schaltprozesse sollten hierbei photochemisch, redox- oder Metallionen-induziert ablaufen und im Idealfall zu einer reversiblen Umwandlung von verschiedenen columnaren Mesophasen ineinander führen (Schema 5). Alternativ könnte durch eine solche Schaltung die Bildung einer Mesophase oder die Kristallisation bzw. das Schmelzen einer bestehenden Mesophase induziert werden.



Schema 5

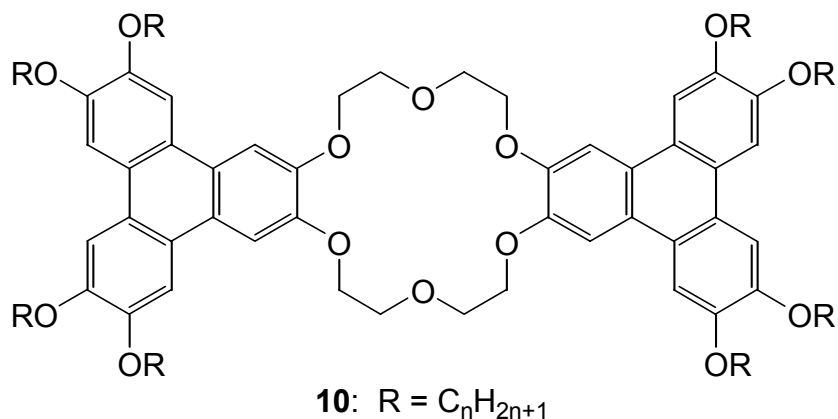
Um eine solche Schaltbarkeit zu ermöglichen, ist die Synthese von Substanzen notwendig, die zum einen columnare Mesophasen bilden und zum anderen einen Zentralkern aufweisen, an dem die entsprechenden Schaltprozesse durchgeführt werden können.

Tetraphenylethen **7** ist eine Verbindung, die sowohl reversible Redoxvorgänge als auch irreversible photochemische Cyclisierungen eingehen kann. Trotz einer nichtplanaren Struktur von **7** besteht die Möglichkeit dessen Verwendung als Zentralkern von columnaren Mesogenen, da in den letzten Jahren festgestellt wurde, dass eine Planarität der zentralen Struktureinheit keine unbedingte Voraussetzung für die Bildung von Mesophasen ist. Daher sollten zunächst die Tetraphenylethenderivate **8**, in denen der Zentralkern mit vier langen Alkylketten an den 4-Positionen der Benzolringe über Etherbrücken verküpft ist, und **9**, bei denen Tetraphenylethen mit vier alkylierten Gallussäureeinheiten verestert ist, dargestellt werden (Schema 6). Diese Verbindungen sollten im Anschluss auf mesogenes Verhalten sowie auf eine mögliche Redox- bzw. photochemische Schaltbarkeit untersucht werden.



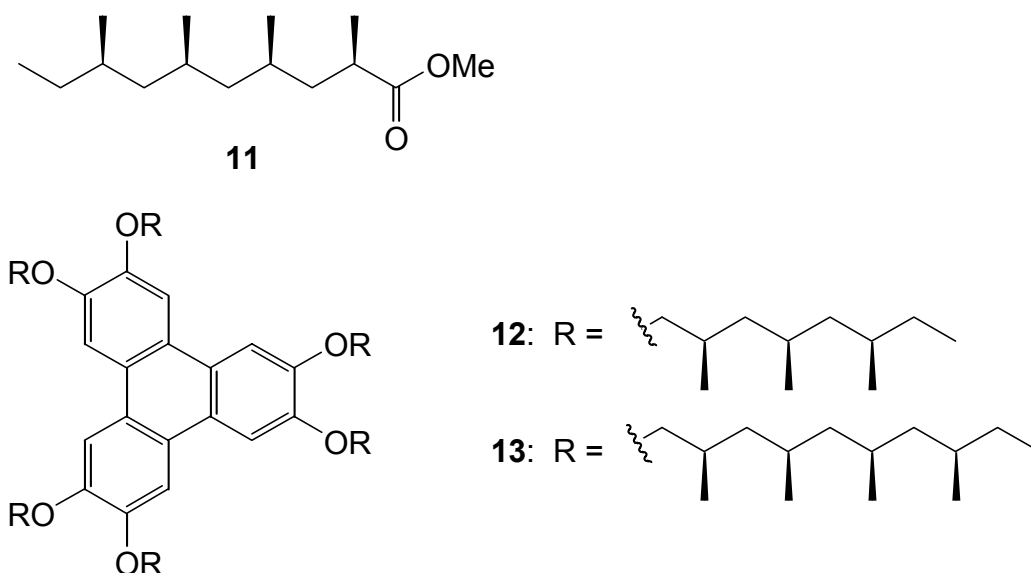
**Schema 6**

Kronenetherverbindungen können Metallkationen reversibel komplexieren.<sup>[27]</sup> Die durch die Komplexbildung entstehende starrere Molekülkonformation kann möglicherweise zu einer Beeinflussung der von einem Kronenetherderivat gebildeten Mesophasen führen. Die mesogenen Eigenschaften eines solchen Derivates können durch Verknüpfung einer Kronenethereinheit mit Triphenyleneinheiten, die ein seit langem bekanntes columnares Mesogen darstellen,<sup>[28]</sup> erzeugt werden. Aus diesem Grund sollte die Synthese des diskotischen Dimers **10** erfolgen, in dem eine solche Verknüpfung realisiert ist (Schema 7). Bei Verbindung **10** ist zu erwarten, dass sich in der columnaren Mesophase die Kronenethereinheiten so übereinander stapeln, dass ein röhrenförmiger Hohlraum entsteht, der als Ionenkanal dienen kann. Auf die Darstellung von **10** sollte eine Untersuchung der mesogenen Eigenschaften und der Schaltbarkeit durch Komplexbildung mit Metallkationen folgen.



### Schema 7

Von calamitischen Mesogenen ist bekannt, dass eine Dotierung von Verbindungen mit chiralen Substanzen oder die Einführung von Chiralität in die Mesogene selbst zu interessanten Veränderungen des Phasenverhaltens der Moleküle führt.<sup>[29]</sup> Im Zusammenhang mit columnaren Flüssigkristallen ist dieses Phänomen bisher wenig untersucht worden. Dies ist damit zu erklären, dass für die Darstellung einer chiralen columnaren Verbindung normalerweise kein einfacher Zugang zu den notwendigen chiralen Alkylketten besteht. Aus dem Bürzeldrüsenwachs der Hausgans lassen sich jedoch leicht große Mengen an hochverzweigten, chiralen Verbindungen wie z.B. (2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyldecansäuremethylester **11** isolieren (Schema 8).<sup>[30]</sup> Daher sollten die Triphenylene **12** und **13** synthetisiert und auf mesogenes Ver-

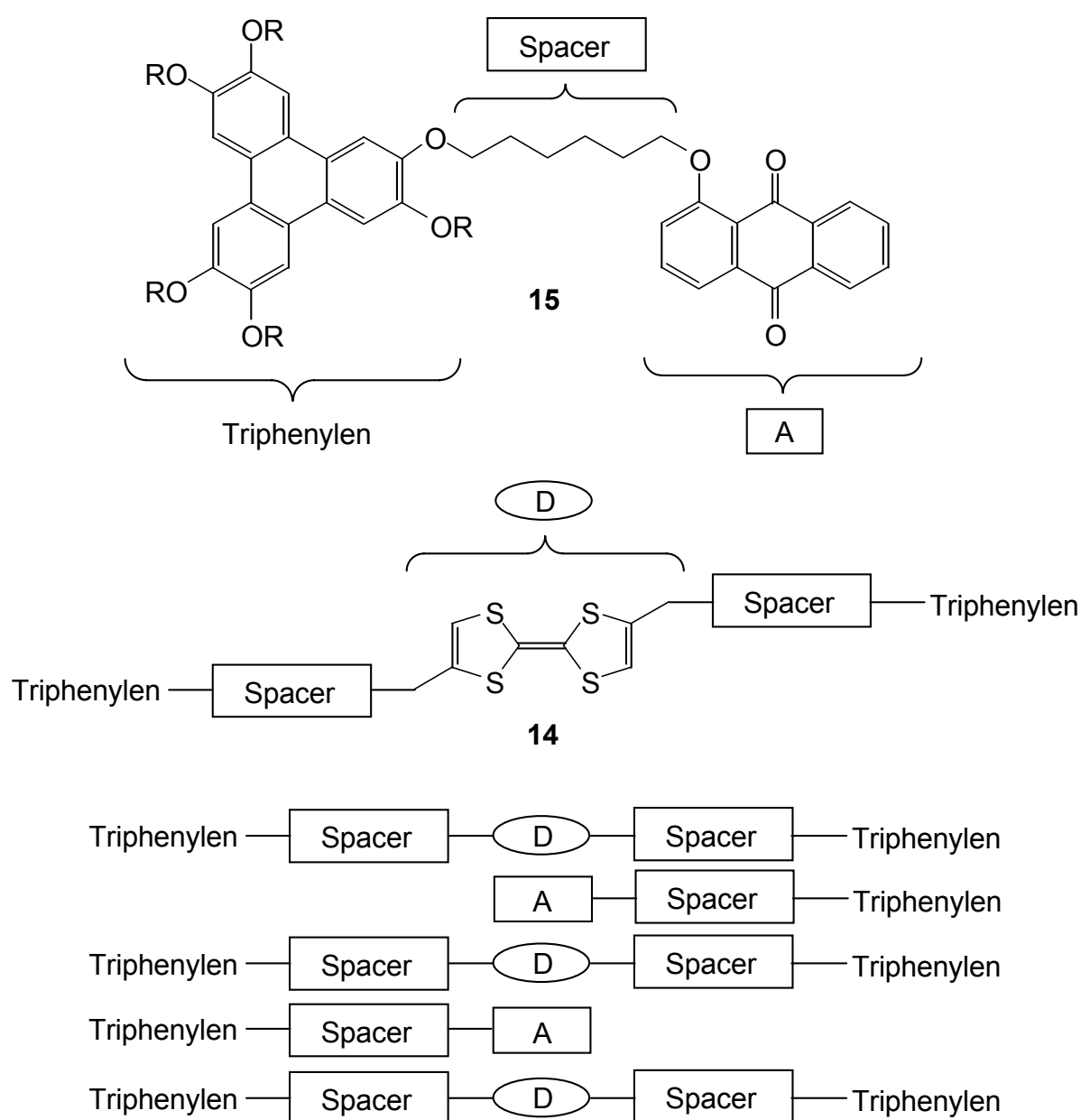


### Schema 8

halten untersucht werden. Darüber hinaus sollten Dotierungsexperimente von **12** und **13** mit Hexaalkyloxytriphenylenen (HAT's) ähnlicher Alkylkettenlänge durchgeführt werden, um herauszufinden, inwiefern sich das mesogene Verhalten von **12** und **13** durch Mischung mit den

HAT's bzw. das mesogene Verhalten der HAT's durch die Mischung mit den chiralen Verbindungen **12** und **13** schalten lässt.

Werden flüssigkristalline Elektronen-Donoren, wie z.B. Triphenylene, mit Elektronen-Akzeptoren wie 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) kombiniert, besteht durch die Ausbildung von Charge-Transfer-Wechselwirkungen intermolekular die Möglichkeit zur Modifikation von bestehenden Mesophasen bzw. zur Erzeugung von Mesophasen.<sup>[31]</sup> Donor- und Akzeptormoleküle können außerdem intramolekular über einen Spacer verknüpft werden.<sup>[32]</sup> Durch äußere Einflüsse wie z.B. das Anlegen eines elektrischen Feldes oder Lichteinstrahlung können diese Charge-Transfer-Wechselwirkungen möglicherweise beeinflusst werden, was zu einer weiteren Modifikation,



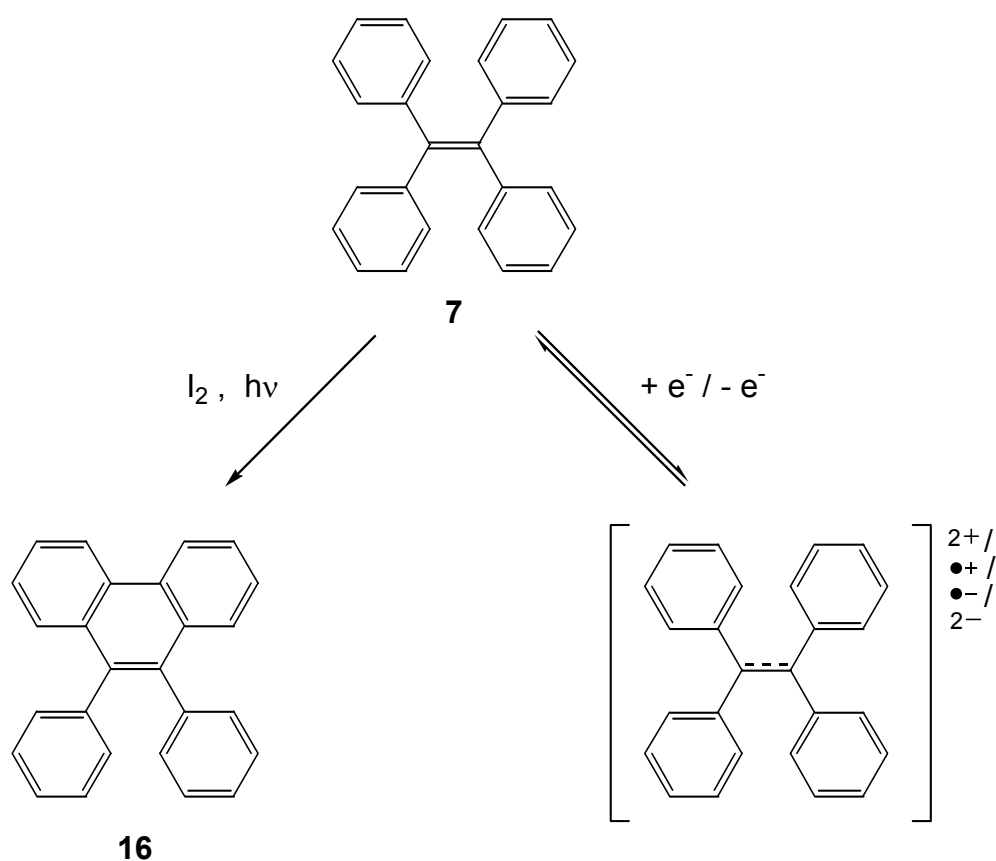
**Schema 9**

d.h. Schaltung von Mesophasen führen kann. Deshalb sollte ein Donorsystem **14** (Schema 9), welches auf von *Serrano* dargestellten columnar mesogenen Tetrathiafulvalenderivaten basiert,<sup>[33]</sup> dargestellt und auf mesogenes Verhalten und Redoxeigenschaften untersucht werden. Zusätzlich sollten äquimolare Mischungen von **14** mit dem Akzeptorsystem **15** <sup>[32a]</sup> hergestellt und auf mesogenes Verhalten, Redoxeigenschaften und oben beschriebene Schaltbarkeit untersucht werden. Eine mögliche Anordnung der Moleküle im Kristall bzw. in der Mesophase ist in Schema 9 dargestellt.

### 3. Tetraphenylethen als schaltbarer Zentralkern columnarer Mesogene

#### 3.1. Einführung

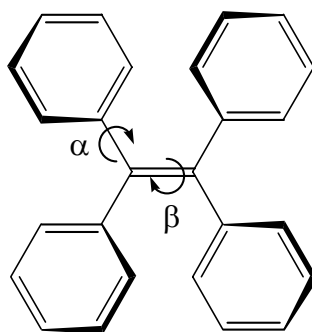
Aufgrund seiner interessanten physikochemischen Eigenschaften steht Tetraphenylethen **7** schon seit längerer Zeit im Blickpunkt der Forschung. Insbesondere Derivate von **7** mit Sauerstoffatomen an den 4-Positionen der Benzolringe weisen neben Thermochromie<sup>[34]</sup> eine hohe Redoxaktivität auf.<sup>[35]</sup> Durch schrittweise Oxidation lässt sich das einfach positiv geladene Radikalkation ebenso generieren wie das Dikation (Schema 10). Reduktiv sind dementsprechend sowohl das Radikalanion als auch das Dianion zugänglich. Alle diese Redoxvorgänge sind reversibel durchführbar. Von einigen Tetraphenylethenderivaten konnte *Rathore* das Dikation unter Verwendung von Hexachloroantimonat als Gegenion in Substanz isolieren.<sup>[36]</sup> Darüber hinaus geht **7** unter Bestrahlung leicht eine conrotatorische  $6\pi$ -Photocyclisierung ein, wobei durch oxidatives Abfangen des Produktes der pericyclischen Reaktion Diphenylphenanthren **16** gebildet wird.<sup>[37]</sup> Somit besteht die Möglichkeit, **7** durch Oxidation oder Reduktion reversibel und photochemisch irreversibel zu schalten.



Schema 10



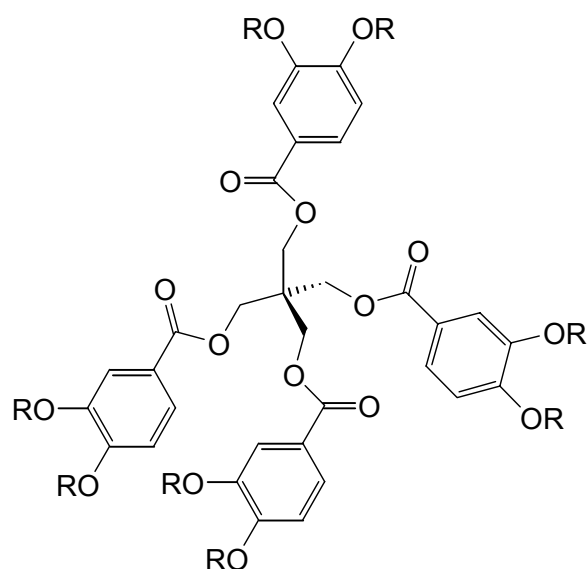
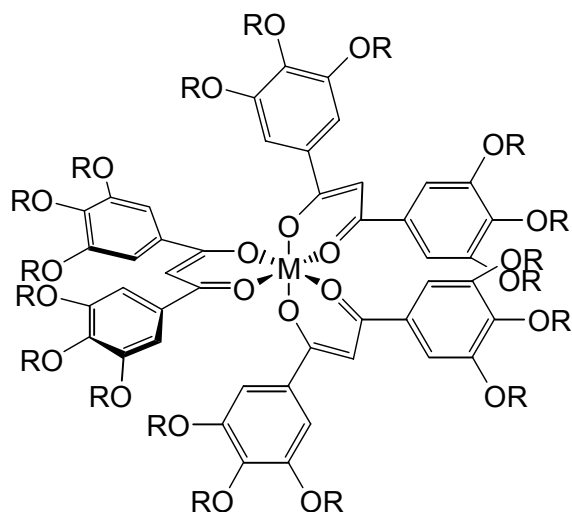
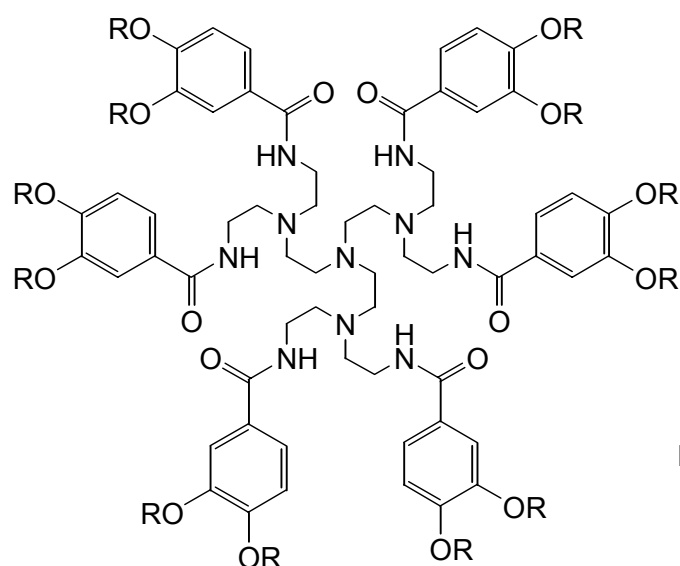
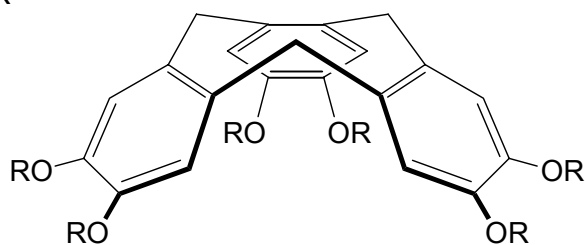
Im Hinblick auf eine Anwendung als Zentralkern von columnaren Flüssigkristallen wurde **7** bisher nicht untersucht. Aus sterischen Gründen ist die Struktur von **7** nicht wie bei der Mehrzahl der bekannten columnaren Mesogene planar. Die Phenylringe sind durchschnittlich um einen Winkel  $\alpha = 47.8^\circ$  aus der Ebene der zentralen C=C-Doppelbindung herausgedreht, wodurch eine propellerartige Struktur entsteht (Schema 11). Die beiden Molekülhälften weichen sich um einen Winkel  $\beta = 8.4^\circ$  voneinander aus.<sup>[38]</sup>



**Schema 11**

Dennoch ist **7** als Zentralkern von potentiell flüssigkristallinen Molekülen von Interesse, da gezeigt werden konnte, dass auch Moleküle wie Pentaerythrolderivate **17**,<sup>[39,40]</sup> oktaedrische Metallkomplexe **18**,<sup>[41]</sup> Dendrimere **19**<sup>[42,43]</sup> sowie in pyramidaler Struktur vorliegende Tribenzocyclononene **20**<sup>[44]</sup> mit nicht-planaren Zentralkernen columnare Mesophasen ausbilden können (Schema 12).

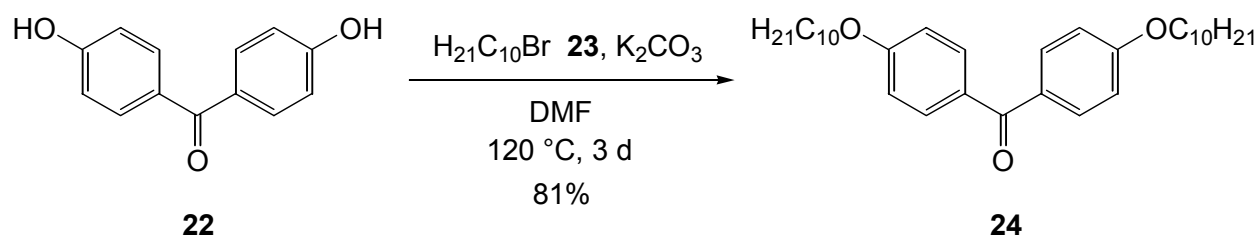
Ziel dieses Teils der Arbeit war es daher, eine Reihe von geeignet substituierten Tetraphenylethenderivaten zu synthetisieren und im Hinblick auf ihre mesogenen Eigenschaften und Schaltbarkeit zu untersuchen.

17:  $R = C_nH_{2n+1}$ 18:  $R = C_nH_{2n+1}$ ,  $M = Fe, Mn, Cr$ 19:  $R = C_nH_{2n+1}$ 20:  $R = C_nH_{2n+1}$ 

## Schema 12

### 3.2. Synthese von Tetrakis(4-decyloxyphenyl)ethen (21)

Zunächst wurde untersucht, ob eine einfache Verknüpfung von Tetraphenylethen mit vier langen Alkylketten an den 4-Positionen der Benzolringe über Etherbrücken zur Ausbildung von Mesophasen ausreichend ist. Hierzu wurde 4,4'-Dihydroxybenzophenon **22** bei 120 °C in Dimethylformamid in Gegenwart von  $K_2CO_3$  als Base mit Decylbromid **23** verethert (Schema 13).

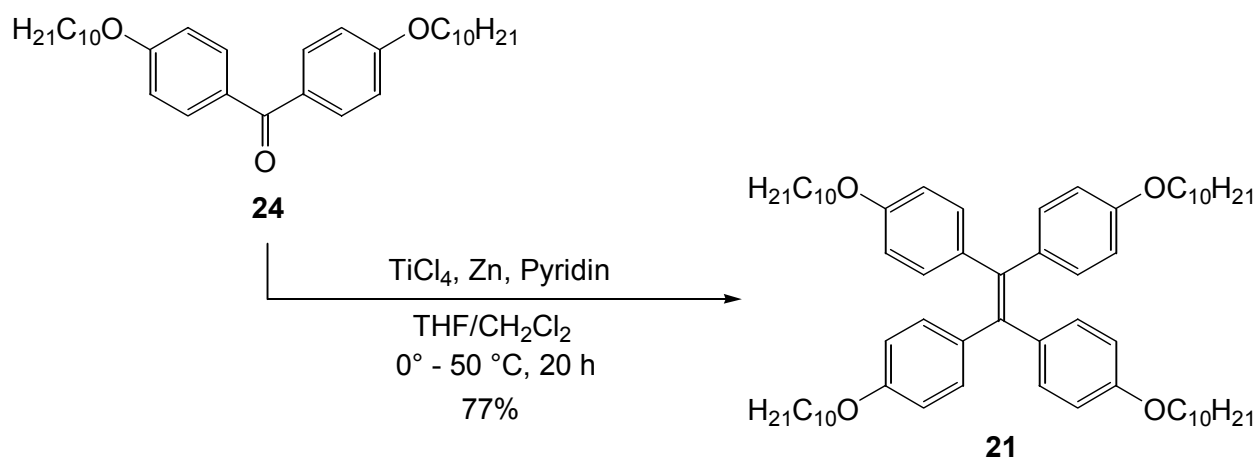


Schema 13

4,4'-Didecyloxybenzophenon **24** wurde in Form von farblosen Kristallen in einer Ausbeute von 81% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) erhalten.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) erscheinen die aromatischen Protonen in Form von zwei Dubletts bei 7.78 und 6.94 ppm. Das Signal für die direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen spaltet durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf und erscheint bei 4.03 ppm. Bei 0.88 ppm ist das Signal der endständigen Methylgruppen als Triplet zu sehen. Die übrigen Methylengruppen treten als Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums auf. Im Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) liegt das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Carbonylfunktion bei 194.4 ppm, das Signal der direkt an den Sauerstoff gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome erscheint bei 162.2 ppm. Das Signal der in Nachbarschaft zur Carbonylfunktion befindlichen quartären aromatischen Kohlenstoffatome tritt bei 130.5 ppm auf. Die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 132.2 und 113.9 ppm. Das Signal des Kohlenstoffatoms der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen liegt bei 68.2 ppm, alle übrigen Methylengruppen erscheinen zwischen 31.9 und 22.7 ppm. Die endständigen Methylgruppen der Alkylketten zeigen ein Signal bei 14.1 ppm. Im Massenspektrum (EI) erscheint der Molekülpeak als Basispeak. Ausserdem ist eine Abspaltung der beiden Alkylreste zu erkennen. Im IR-Spektrum tritt neben den Banden der aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3066 und 2851  $\text{cm}^{-1}$  eine starke Bande der C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunktion bei 1635  $\text{cm}^{-1}$  auf. Außerdem erscheinen die Valenzschwingungsbanden der aromatischen Bindungen zwischen 1603 und 1507  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Banden für die C-O-C-Valenzschwingungen zwischen 1308 und 1173  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Darstellung von Tetrakis(4-decyloxyphenyl)ethen **21** erfolgte gemäß einer Vorschrift von Lenoir <sup>[45]</sup> unter den Bedingungen einer McMurry-Kupplung. <sup>[46]</sup> 4,4'-Didecyloxybenzophenon **24** wurde mit  $\text{TiCl}_4$ , Zink und Pyridin in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Dichlormethan (2:1) umgesetzt (Schema 14). Die Notwendigkeit der Zugabe von Dichlormethan ergab sich durch die schlechte Löslichkeit von **24** in reinem Tetrahydrofuran. Tetraphenylethen **21**



Schema 14

wurde in einer Ausbeute von 77% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H}$ -NMR) als farb-  
loser Feststoff erhalten.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) treten die Signale für die aromatischen Protonen durch jeweilige Nachbarschaft zu einem *ortho*-ständigen Proton in Form von zwei Dubletts auf und liegen bei 6.91 und 6.61 ppm. Das Signal für die direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen spaltet durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf und erscheint bei 3.87 ppm, bei 0.88 ppm tritt das Signal der endständigen Methylgruppen als Triplet auf. Die übrigen Methylengruppen erscheinen als Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums. Im Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (100 MHz) erscheint das Signal der direkt an den Sauerstoff gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome bei 157.3 ppm. Das Signal der quartären Kohlenstoffatome der zentralen  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung liegt bei 138.3 ppm, das Signal der in Nachbarschaft zur  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung befindlichen quartären aromatischen Kohlenstoffatome tritt bei 136.8 ppm auf. Die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 132.5 und 113.5 ppm. Das Signal der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen erscheint bei 67.8 ppm, die Signale der übrigen Methylengruppen liegen zwischen 31.9 und 22.7 ppm. Die endständigen Methylgruppen der Alkylketten zeigen ein Signal bei 14.1 ppm. Im Massenspektrum (EI) ist neben dem Molekülpeak als Basispeak auch eine graduelle Abspaltung der Alkylreste der Etherfunktionen sowie eine Spaltung des Moleküls in zwei Fragmente durch Bruch der zentralen Doppelbindung zu erkennen. Im IR-Spektrum liegen die Banden der aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3029 und 2853  $\text{cm}^{-1}$  und die Valenzschwingungsbanden der aromatischen Bindungen sowie der aliphatischen  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zwischen 1607 und 1509  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden für die C-O-C-Valenzschwingungen erscheinen zwischen 1244 und 1173  $\text{cm}^{-1}$ .

Mögliche mesogene Eigenschaften von **21** wurden durch differentiell kalorimetrische und polarisationsmikroskopische Messungen untersucht. Es konnte jedoch nur ein Phasenübergang

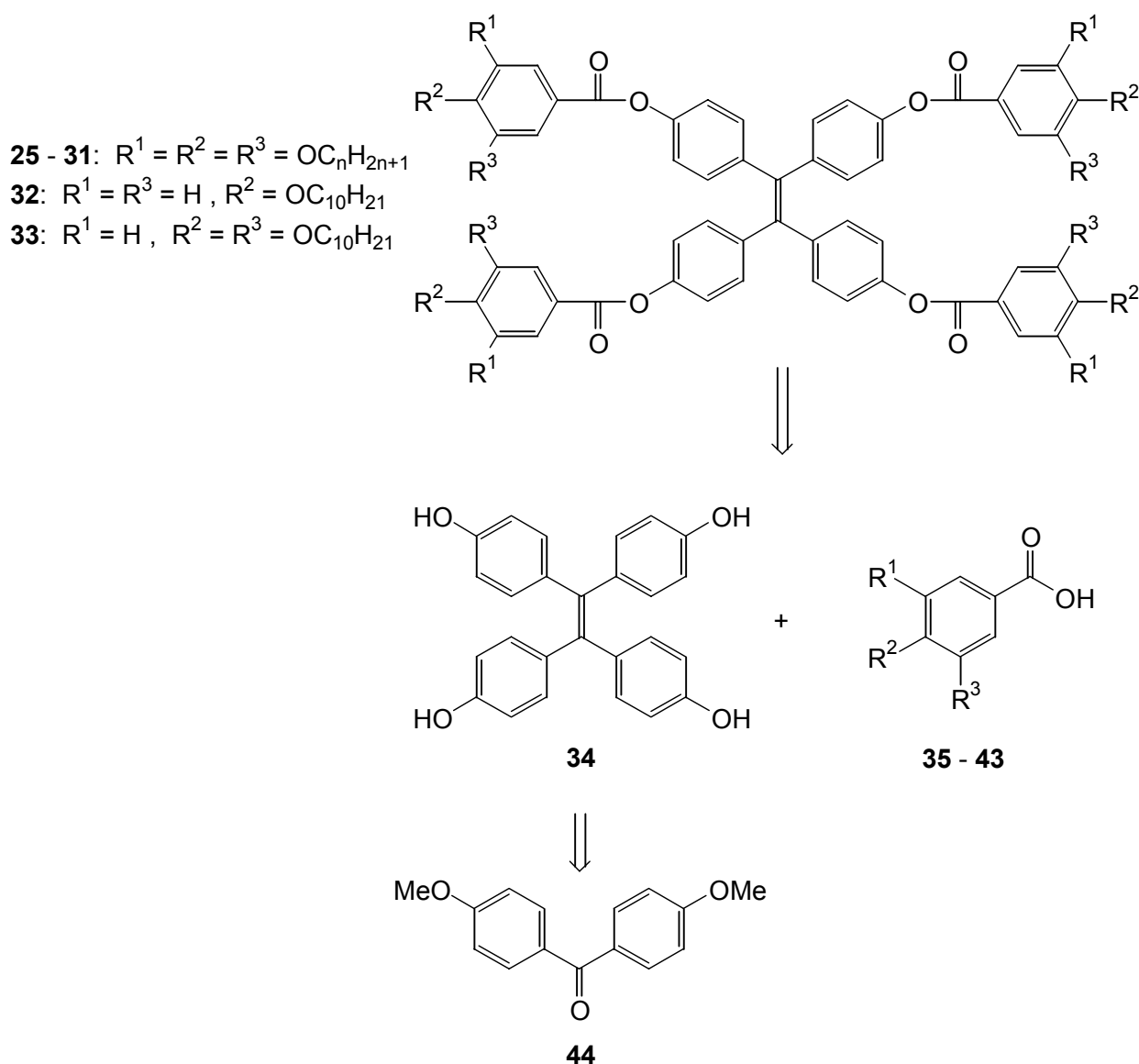
bei 43 °C mit einer Enthalpie von 38.7 kJ·mol<sup>-1</sup> detektiert werden, der einem Schmelzen in die isotrope flüssige Phase entspricht.

### 3.3. Gallussäure-Einheiten als Strukturelement mesogener Tetraphenylethenderivate

Die Tatsache, dass **21** kein mesogenes Verhalten aufweist, lässt sich mit einer zu geringen Anzahl von Alkylketten in der Peripherie des Moleküls und mit einem möglicherweise zu geringen Abstand zwischen Zentralkern und Peripherie begründen. Um mesogene Eigenschaften von Molekülen mit einer zentralen Tetraphenyletheneinheit zu ermöglichen, ist daher eine Erhöhung der Alkylkettenanzahl notwendig. Darüber hinaus sollte der Einbau zusätzlicher aromatischer Ringe zwischen Zentralkern und Peripherie aufgrund der Abstandserhöhung zu einer begünstigten Bildung von Mesophasen führen. Außerdem ist hierdurch eine Verstärkung der intramolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und dadurch eine begünstigte Ausbildung von Molekülstapeln bzw. deren Stabilisierung in der Mesophase zu erwarten.<sup>[47]</sup>

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele bekannt, in denen Moleküle, die columnare oder cubische Mesophasen ausbilden, Gallussäure- (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure-)derivate als Strukturelement enthalten.<sup>[33,39,48]</sup> Moleküle, in deren Peripherie mehrere, mit langen Alkylketten veretherte Gallussäure-Einheiten liegen, erfüllen sowohl die Bedingung einer hohen Anzahl an Alkylketten als auch die Bedingung des Vorhandenseins zusätzlicher Aromaten. Daher bestand das nächste Ziel in der Synthese von Tetraphenylethenderivaten **25 - 31**, in denen der Zentralkern mit vier Gallussäure-Einheiten in der Peripherie über Esterbrücken verknüpft ist (Schema 15). Außerdem sollte untersucht werden, ob auch eine geringere Anzahl von Alkylketten bei gleichzeitigem Einbau zusätzlicher Aromaten zur Ausbildung von Mesophasen ausreichend ist. Aus diesem Grund wurde neben der Synthese von **25 - 31** die Verwendung von 4-Decyloxybenzoesäure (Derivat **32**) sowie von 3,4-Didecyloxybenzoesäure (Derivat **33**) als Peripherieeinheit geplant.

Im Gegensatz zur Synthese des Tetrakis(4-decyloxyphenyl)ethens **21** sollte hier die *McMurry*-Kupplung nicht im letzten Schritt der Darstellung durchgeführt werden, da zu befürchten war, dass durch die große Anzahl von Alkylketten in den Benzophenonvorläufern die Ausbeute der Kupplung durch sterische Überfrachtung stark vermindert werden könnte. Weiterhin besteht bei Reaktionen, bei denen sowohl im Edukt als auch im Produkt lange Alkylketten vorliegen, die Gefahr, dass gravierende Trennprobleme bei der Säulenchromatographie auftreten, da sich die  $R_f$ -Werte von Edukt und Produkt oftmals nicht hinreichend unterscheiden. Aus diesem Grunde wurde die in Schema 15 gezeigte konvergente Synthesestrategie gewählt, in der die Alkylreste



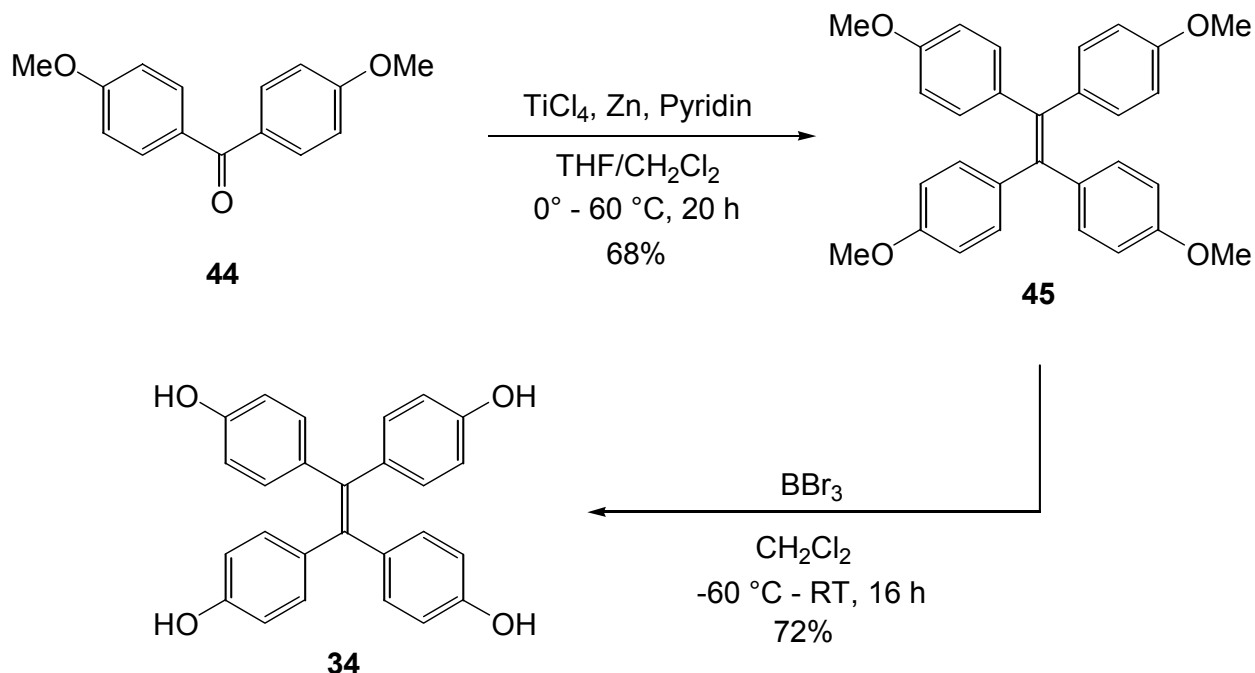
Schema 15

erst im letzten Schritt durch eine Veresterung von Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethen **34** mit der entsprechenden Alkyloxybenzoesäure **35 - 43** in das Zielmolekül eingeführt werden. Diese Synthesestrategie bietet sich zum einen durch die mit hohen Ausbeuten verlaufende Esterkupplung in Gegenwart von DCC und DMAP (s. Kap. 3.3.3.) und zum anderen durch die leichte Darstellbarkeit der Alkyloxybenzoesäuren **35 - 43** an. Die Tetrahydroxyverbindung **34** kann ebenfalls leicht in zwei Schritten aus 4,4'-Dimethoxybenzophenon **44** dargestellt werden.

### 3.3.1. Synthese von Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethen (**34**)

4,4'-Dimethoxybenzophenon **44** wurde analog der Darstellung von **21** mit  $TiCl_4$ , Zink und Pyridin in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Dichlormethan (8:1) umgesetzt (Schema 16).

Tetrakis(4-methoxy)ethen **45** konnte in einer Ausbeute von 68% und mit einer Reinheit von 99% (laut GC) in Form von gelblichen Kristallen erhalten werden. Eine anschließende Um-

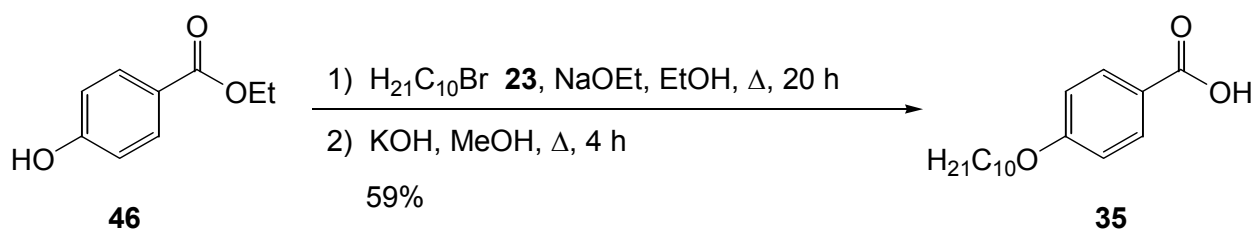


Schema 16

setzung von **45** mit  $\text{BBr}_3$  <sup>[49]</sup> in Dichlormethan bei  $-60^\circ \text{C}$  lieferte Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-ethen **34** als leicht rötlichen Feststoff in einer Ausbeute von 72% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ).

### 3.3.2. Synthese der Benzoessäurederivate (**35**) - (**43**)

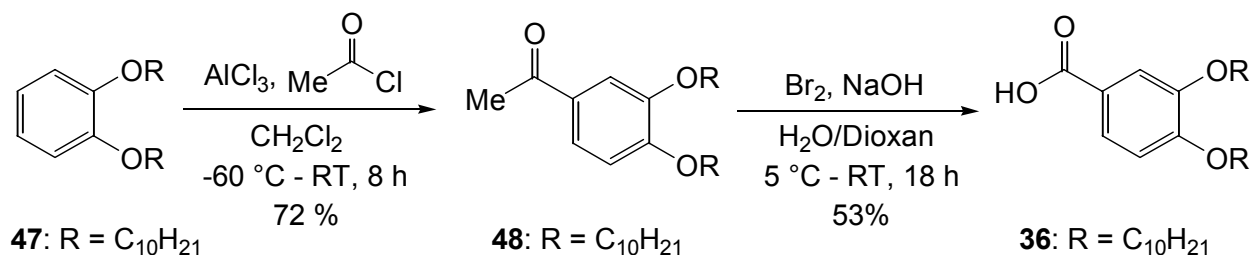
Zur Darstellung der 4-Decyloxybenzoessäure **35** wurde nach einer Vorschrift von *Brechbühler* <sup>[50]</sup> 4-Hydroxybenzoessäureethylester **46** zunächst unter Verwendung von Natriumethanolat als Base in siedendem Ethanol mit Decylbromid **23** verethert und ohne weitere Aufreinigung mit einer methanolischen KOH-Lösung unter Rückfluss verseift (Schema 17).



Schema 17

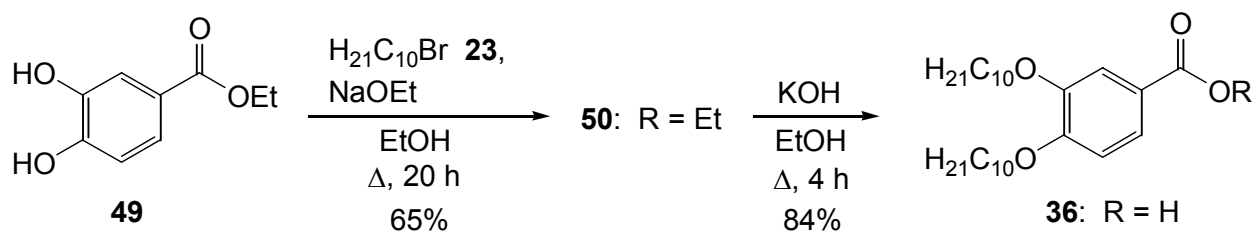
Nach Ansäuerung wurde 4-Decyloxybenzoesäure **35** in einer Ausbeute von 59 % und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

3,4-Didecyloxybenzoesäure **36** wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Zunächst wurde 1,2-Didecyloxybenzol **47** in einer zweistufigen Synthese analog einer Vorschrift von *Ohta* <sup>[51]</sup> mit  $\text{AlCl}_3$  und Acetylchlorid in Dichlormethan bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt, woraufhin 3,4-Didecyloxyacetophenon **48** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 72% und einer Reinheit von



**Schema 18**

99% (laut GC) erhalten wurde (Schema 18). Die anschließende Umsetzung von **48** mit Brom und  $\text{NaOH}$  in einem Gemisch aus Dioxan und Wasser (2:1) bei  $5\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte 3,4-Didecyloxybenzoesäure **36** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 53% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ). Aufgrund der niedrigen Gesamtausbeute dieser Synthese (38%) wurde **36** zusätzlich durch eine alternative Methode dargestellt. Ausgehend von 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester **49** wurde analog zur Darstellung von **35** eine Veretherung mit Decylbromid **23** und Natriumethanolat als Base in siedendem Ethanol durchgeführt (Schema 19). Unter den Reaktionsbedingungen fand allerdings keine vollständige Umsetzung von **49** statt, so dass der entstandene 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **50** vor der Esterverseifung durch Säulenchromatographie gereinigt werden musste. Danach wurde der Ester **50** in einer Ausbeute von 65% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) als farbloser Feststoff isoliert und durch



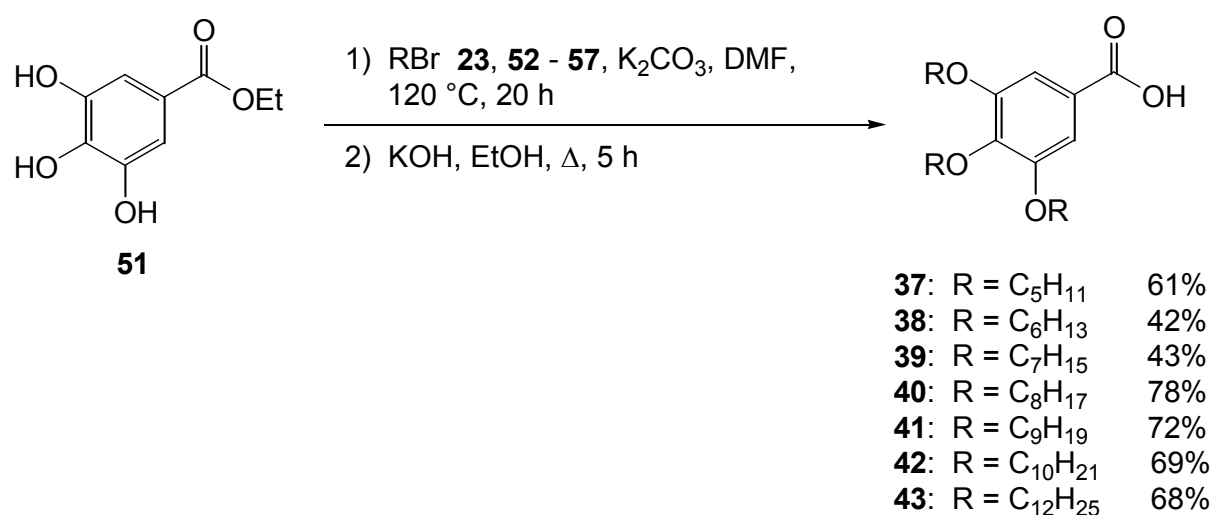
**Schema 19**

Behandlung mit ethanolischer  $\text{KOH}$ -Lösung unter Rückfluss zu 3,4-Didecyloxybenzoesäure **36** in einer Ausbeute von 84% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) umgesetzt. Die Gesamtausbeute dieses Syntheseweges liegt mit 55% nur wenig höher als die der ersten



Strategie, daher wurde zur Darstellung der 3,4,5-Trialkoxybenzoesäuren **37** - **43** nach einer Modifikation der Reaktionsbedingungen der Veretherungsreaktion gesucht, um deren Ausbeute zu erhöhen und die Notwendigkeit zur Aufreinigung des Zwischenproduktes zu vermeiden.

*Serrano* <sup>[33]</sup> beschrieb die Darstellung von 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **42** unter Verwendung von  $K_2CO_3$  als Base und Dimethylformamid als Lösungsmittel. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird die Esterfunktion nicht angegriffen, darüber hinaus wird die Ausbeute durch die Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktionstemperatur verbessert. Dementsprechend wurde 3,4,5-Trihydroxybenzoesäureethylester **51** mit den verschiedenen Alkylbromiden **23** und **52** - **57** bei 120 °C zur Reaktion gebracht und anschließend ohne weitere Aufreinigung des Zwischenproduktes wiederum in ethanolischer KOH-Lösung unter Rückfluss verseift (Schema 20). Die



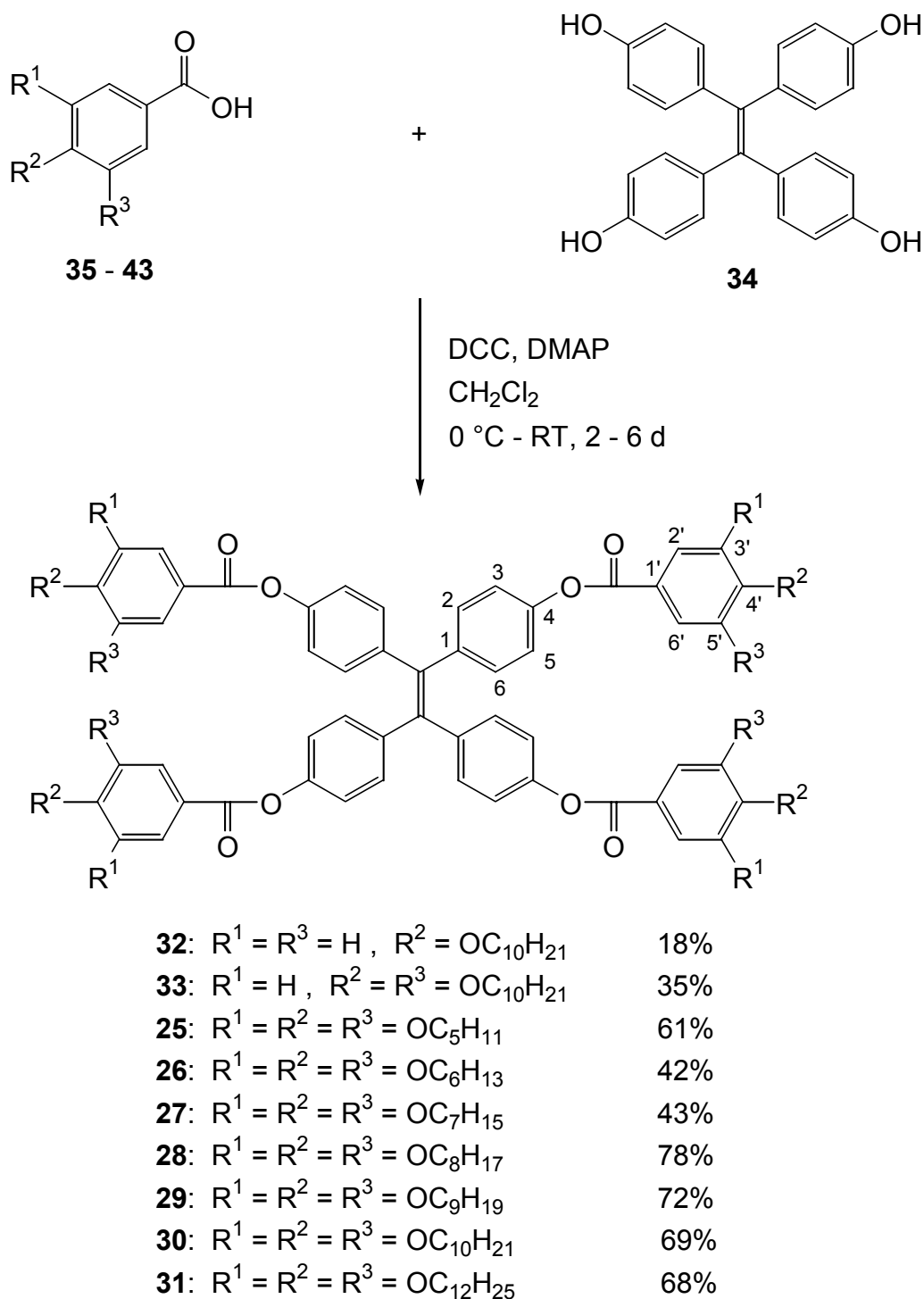
**Schema 20**

3,4,5-Trialkoxybenzoesäuren **37** - **43** wurden nach Ansäuerung und Umkristallisation aus Ethanol in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut  $^1H$ -NMR) als farblose Feststoffe erhalten.

### 3.3.3. Synthese der Tetrakis[4-(alkyloxybenzoyloxy)phenyl]ethene (**25**) - (**33**)

Die Kondensationsreaktion zwischen einer Carbonsäure und einem Alkohol, die unter Wasserabspaltung zur Bildung eines Esters führt, wird aufgrund der geringen Reaktivität der Carboxylgruppe im allgemeinen durch Zusatz einer starken Säure oder durch azeotrope Veresterung bei hohen Temperaturen durchgeführt.<sup>[52]</sup> Eine Veresterung unter milden Reaktionsbedingungen ist durch Zusatz eines Reagenzes wie Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) möglich, welches die Carbonsäure durch Überführung der Hydroxyfunktion der Carboxylgruppe in eine gute Abgangsgruppe aktiviert. Unter Zusatz einer Base wie Dimethylaminopyridin

(DMAP) wird der Alkohol deprotoniert und reagiert schon bei niedrigen Temperaturen unter Abspaltung der durch DCC gebildeten Abgangsgruppe mit der Carbonsäure zum Ester.<sup>[53]</sup> Diese Reaktion verläuft in guten Ausbeuten, der als Nebenprodukt entstehende Dicyclohexylharnstoff kann durch Filtration leicht entfernt werden.



**Schema 21**

Nach einer Vorschrift von *Serrano* <sup>[33]</sup> wurde eine Mischung aus Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-ethen **34** und DMAP in Dichlormethan bei 0 °C mit einer Mischung aus der jeweiligen Alkyl-

oxybenzoesäure **35** - **43** und DCC in Dichlormethan umgesetzt und anschließend mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt (Schema 21). Die Tetraphenylethenderivate **25** - **33** wurden in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) in Form von farblosen bis leicht gelblichen Feststoffen isoliert. Die vergleichsweise niedrige Ausbeute im Fall des 4-Decyloxybenzoesäurederivates **32**, das zwei Tage gerührt wurde, konnte durch Verlängerung der Reaktionsdauer für das 3,4-Didecyloxybenzoesäurederivat **33** (vier Tage) und die Gallussäurederivate **25** - **31** (sechs Tage) entsprechend erhöht werden.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen Signale der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) zusammen mit ihren Kopplungsmustern aufgeführt.

**Tabelle 1:** Chemische Verschiebungen von **25** - **33** in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Verbindung	$\delta$ (2'-H – 6'-H) [ppm]	$\delta$ (2-H, 6-H) [ppm]	$\delta$ (3-H, 5-H) [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>25</b>	7.39 (s)	7.15 (d)	7.02 (d)	4.08 - 4.03 (m)	0.93 (t)
<b>26</b>	7.39 (s)	7.15 (d)	7.02 (d)	4.08 - 4.03 (m)	0.93 - 0.89 (m)
<b>27</b>	7.39 (s)	7.15 (d)	7.02 (d)	4.08 - 4.03 (m)	0.92 - 0.88 (m)
<b>28</b>	7.39 (s)	7.15 (d)	7.02 (d)	4.07 - 4.02 (m)	0.91 - 0.87 (m)
<b>29</b>	7.39 (s)	7.15 (d)	7.02 (d)	4.07 - 4.02 (m)	0.91 - 0.87 (m)
<b>30</b>	7.39 (s)	7.15 (d)	7.02 (d)	4.08 - 4.03 (m)	0.90 - 0.87 (m)
<b>31</b>	7.39 (s)	7.15 (d)	7.02 (d)	4.07 - 4.02 (m)	0.90 - 0.86 (m)
<b>32</b>	8.11 (d), 6.95 (d)	7.14 (d)	7.02 (d)	4.04 (t)	0.91 - 0.86 (m)
<b>33</b>	7.79 (dd), 7.65 (d), 6.92 (d)	7.15 (d)	7.03 (d)	4.10 - 4.05 (m)	0.90 - 0.86 (m)

Bei allen Verbindungen spaltet das Signal für die aromatischen Protonen an C-2 und C-6 durch Nachbarschaft zu einem *ortho*-ständigen Proton zum Dublett auf und erscheint zwischen 7.15 und 7.14 ppm. Das Signal für die Protonen an C-3 und C-5 zeigt dasselbe Kopplungsmuster und liegt zwischen 7.03 und 7.02 ppm. Die Signale für die direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen spalten durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf, jedoch liegen bei allen Verbindungen außer **32** Methylengruppen unterschiedlicher Umgebung vor, so dass sich die auftretenden Triplets überlagern und als Multiplett zwischen 4.10 und 4.02 ppm erscheinen. Bei Verbindung **32** liegt das entsprechende Triplet bei 4.04 ppm. Zwischen 0.93 und 0.86 ppm liegt das als Multiplett erscheinende Signal der Protonen der endständigen Methylgruppen der Etherfunktionen. Alle übrigen Methylengruppen zeigen Signale in Form von Multipletts im aliphatischen Teil des Spektrums. Bei den Gallussäurederivaten **25** - **31** erscheint das Signal für die aromatischen

Protonen an C-2' und C-6' als Singulett bei 7.39 ppm. Bei Verbindung **32** spaltet das Signal für die Protonen an C-2' und C-6' durch Nachbarschaft zu einem *ortho*-ständigen Proton zum Dublett auf und liegt bei 8.11 ppm. Das Signal für die Protonen an C-3' und C-5' zeigt dasselbe Kopplungsmuster und liegt bei 6.95 ppm. Bei Verbindung **33** liegt für das Signal des aromatischen Protons an C-6' durch Nachbarschaft zu einem *ortho*- und einem *meta*-ständigen Proton ein doppeltes Dublett als Kopplungsmuster bei 7.79 ppm vor. Je ein *meta*- bzw. *ortho*-ständiges Proton in Nachbarschaft führt für die Signale der Protonen an C-2' und C-5' zum Auftreten je eines Dubletts bei 7.65 und 6.92 ppm.

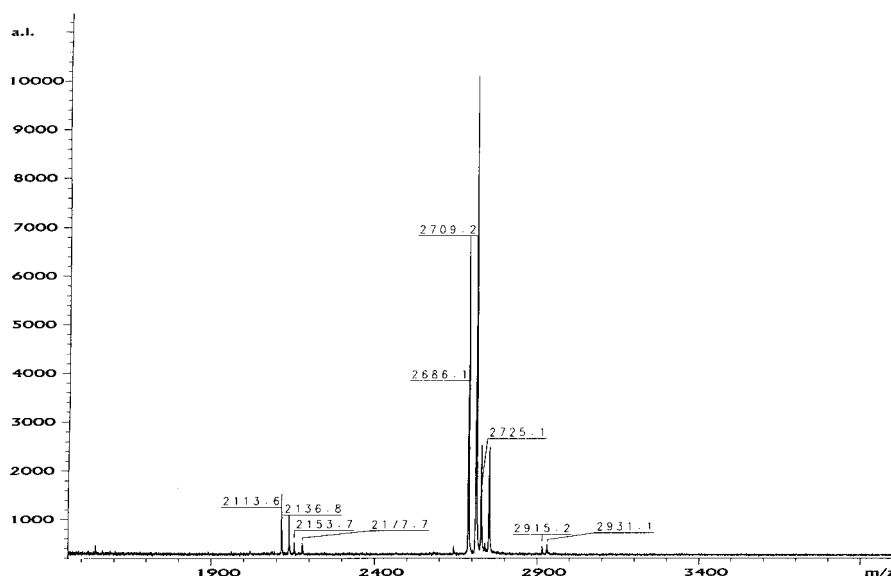
Die Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) zeigen die in Tabelle 2 aufgeführten charakteristischen Signale. Im ersten Teil der Tabelle sind die charakteristischen Peaks der Kohlenstoffatome des für alle Verbindungen identischen inneren Molekülteils aufgeführt. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Carbonylfunktion liegt zwischen 164.9 und 164.7 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome C-1 und C-4 erscheinen als Signale zwischen 149.8 und 149.7 ppm sowie zwischen 140.8 und 140.7 ppm, bei 139.7 ppm tritt das Signal für die quartären Kohlenstoffatome der zentralen C=C-Doppelbindung auf. Die Signale für die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome liegen zwischen 132.5 und 132.4 ppm sowie zwischen 121.3 und 121.2 ppm. Weiterhin treten bei allen Verbindungen die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen zwischen 73.6 und 68.6 ppm und die Signale der endständigen Methylgruppen zwischen 14.1 und 14.0 ppm auf. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen zwischen 31.9 und 22.3 ppm. Im Fall der Gallussäurederivate **25** - **31** erscheint das Signal der direkt an den Sauerstoff gebundenen quartären Kohlenstoffatome C-3' und C-5' bei 152.9 ppm, für C-4' liegt das Signal bei 149.0 ppm. Das vom quartären Kohlenstoffatom C-1' gebildete Signal liegt bei 123.8 ppm, das Signal für die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2' und C-6' erscheint bei 108.5 ppm. Bei Verbindung **32** liegt das Signal des direkt an den Sauerstoff gebundenen quartären Kohlenstoffatoms C-4' bei 163.5 ppm, das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom C-1' erscheint bei 121.6 ppm. Bei 132.2 und 114.2 ppm treten die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2', C-3', C-5' und C-6' auf. Bei Verbindung **33** liegen die Signale der direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen quartären Kohlenstoffatome C-3' und C-4' bei 153.8 und 148.6 ppm. Das Signal für C-1' tritt bei 121.6 ppm auf. Bei 123.4, 114.5 und 111.9 ppm erscheinen die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2', C-5' und C-6'.

**Tabelle 2:** Chemische Verschiebungen von **25** - **33** in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (C=O) [ppm]	$\delta$ (C-4, C-1) [ppm]	$\delta$ (C=C) [ppm]	$\delta$ (C-2, C-6) [ppm]	$\delta$ (C-3, C-5) [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]
<b>25</b>	164.9	149.7, 140.8	139.7	132.5	121.2	73.5, 69.2
<b>26</b>	164.9	149.7, 140.8	139.7	132.5	121.2	73.5, 69.2
<b>27</b>	164.9	149.7, 140.8	139.7	132.5	121.2	73.5, 69.2
<b>28</b>	164.9	149.7, 140.8	139.7	132.5	121.2	73.6, 69.2
<b>29</b>	164.9	149.7, 140.8	139.7	132.5	121.2	73.6, 69.2
<b>30</b>	164.9	149.7, 140.8	139.7	132.5	121.2	73.5, 69.2
<b>31</b>	164.9	149.7, 140.8	139.7	132.5	121.3	73.6, 69.2
<b>32</b>	164.7	149.7, 140.7	139.7	132.4	121.2	68.6
<b>33</b>	164.9	149.8, 140.7	139.7	132.4	121.2	69.3, 69.0

Verbindung	$\delta$ (C-3', C-5') [ppm]	$\delta$ (C-4') [ppm]	$\delta$ (C-1') [ppm]	$\delta$ (C-2', C-6') [ppm]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>25</b>	152.9	143.0	123.8	108.5	14.0
<b>26</b>	152.9	143.0	123.8	108.5	14.0
<b>27</b>	152.9	143.0	123.8	108.5	14.1
<b>28</b>	152.9	143.0	123.8	108.5	14.1
<b>29</b>	152.9	143.0	123.8	108.5	14.1
<b>30</b>	152.9	143.0	123.8	108.5	14.1
<b>31</b>	152.9	143.0	123.8	108.5	14.1
<b>32</b>	114.2	163.5	121.6	132.2	14.1
<b>33</b>	148.6, 111.9	153.8	121.6	124.3, 114.5	14.1

Aufgrund der hohen Molekülmassen der Verbindungen **25** - **33** wurden die Massenspektren unter MALDI-TOF-Bedingungen aufgenommen. In Abbildung 2 ist das MALDI-TOF-Spektrum der Decylverbindung **32** beispielhaft dargestellt. Für alle Verbindungen konnten die Molekülionen sowie deren Natrium- und Kaliumaddukte (**32**:  $m/z$  = 2686.1, 2709.2, 2725.1) detektiert werden. Zusätzlich wurden Molekülfragmentationen sowie deren Natrium- und Kaliumaddukte beobachtet, die durch Spaltung einer Esterbindung unter Verlust einer 3,4,5-Trialkyloxybenzoyloxy-Einheit in der Ionenquelle gebildet werden (**32**:  $m/z$  = 2113.6, 2136.8, 2153.7, 2177.7).



**Abbildung 2:** MALDI-TOF-Massenspektrum des Tetraphenylethens **32**

In den IR-Spektren liegen die Banden für die aliphatischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3072 und 2853  $\text{cm}^{-1}$ , um 1730  $\text{cm}^{-1}$  tritt eine sehr starke Bande der C=O-Valenzschwingung auf. Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen sowie die der zentralen C=C-Doppelbindung erscheinen als Banden zwischen 1608 und 1504  $\text{cm}^{-1}$ . Neben den Banden für die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1468 und 1422  $\text{cm}^{-1}$  treten zwischen 1386 und 1102  $\text{cm}^{-1}$  starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen auf. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich zwischen 860 und 753  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.4. Untersuchung der mesogenen Eigenschaften

Die mesogenen Eigenschaften der Tetraphenylethenderivate **25** - **33** wurden mit Hilfe von differentiell kalorimetrischen (DSC-) und polarisationsmikroskopischen Messungen sowie Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. In den DSC-Messungen wurden zur Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Enthalpien von den Verbindungen **32** und **33** je eine Aufheizkurve und von den Verbindungen **25** - **31** je zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  aufgenommen. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der ersten Aufheizkurven sowie der Abkühlkurven von **27** - **31** zusammengefasst.

Sowohl das 4-Decyloxybenzoesäurederivat **32** als auch das 3,4-Didecyloxybenzoesäurederivat **33** weisen jeweils nur einen Phasenübergang auf, der einem Schmelzen in die isotrope flüssige Phase entspricht. Damit konnte gezeigt werden, dass bei diesen beiden Verbindungen die Anzahl der Alkylketten zur Ausbildung von Mesophasen nicht ausreicht. Im Fall der Gallussäurederivate **25** - **31** ist das mesogene Verhalten von der Länge der Alkylketten abhängig. Das Pentyl-

**Tabelle 3:** Ergebnisse der DSC-Messungen der Verbindungen **25** - **33**<sup>a</sup>

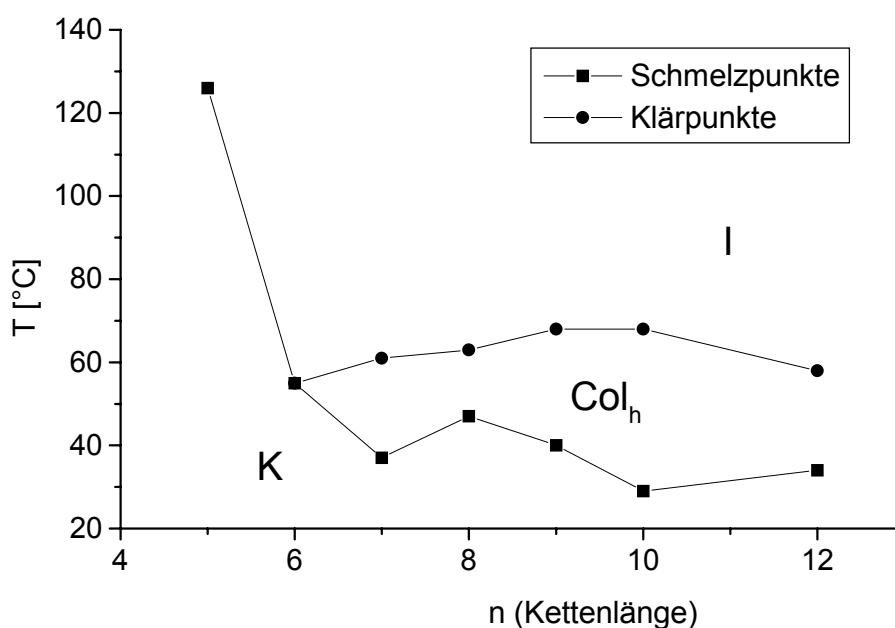
Verbindung	K	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	Col <sub>h</sub>	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	I
<b>32</b>	•	139 (50.8)	—		•
<b>33</b>	•	101 (139)	—		•
<b>25</b>	•	126 (56.6)	—		•
<b>26</b>	•	55 (51.0)	—		•
<b>27</b> <sup>b</sup>	•	37 (51.3)	•	61 (6.67)	•
	—		•	58 (3.92)	•
<b>28</b> <sup>b</sup>	•	47 (21.2)	•	63 (12.0)	•
	—		•	60 (5.11)	•
<b>29</b> <sup>b</sup>	•	40 (84.2)	•	68 (11.8)	•
	—		•	66 (5.80)	•
<b>30</b> <sup>b</sup>	•	29 (98.7)	•	68 (10.0)	•
	—		•	68 (6.41)	•
<b>31</b> <sup>b</sup>	•	34 (71.9)	•	58 (7.97)	•
	—		•	56 (8.67)	•

a) •: Phase wird beobachtet; —: Phase kann nicht beobachtet werden

b) obere Zeile: 1. Aufheizkurve; untere Zeile: Abkühlkurve

derivat **25** und das Hexylderivat **26** weisen jeweils nur einen Phasenübergang in die isotrope Schmelze auf. Diese Schmelze lässt sich stark unterkühlen, eine Rekristallisation der Verbindungen **25** und **26** tritt auch bei Abkühlung auf 0 °C nicht auf, da weder in der Abkühlkurve noch in der zweiten Aufheizkurve ein Phasenübergang beobachtet wird. Auffällig ist der starke Abfall des Schmelzpunktes mit gleichzeitiger Verbreiterung des Schmelzbereiches beim Übergang von der Pentyl- zur Hexylverbindung von mehr als 70 K. Möglicherweise ist im Pentylderivat **25** die Länge der Alkylketten noch ausreichend kurz, um eine dichte Kristallpackung mit höherer Gitterenergie zu erreichen, während im Hexylderivat **26** die durch die Alkylketten verursachte Unordnung so groß wird, dass dies nicht mehr möglich ist. Mit steigender Länge der Alkylketten setzt sich bei Verbindungen **27** - **31** der Trend der vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkte fort, wobei bei dem Octylderivat **28** zunächst ein Maximum von 47 °C durchlaufen wird. Danach sinken die Schmelzpunkte bis 29 °C für das Decylderivat **30** ab, um danach mit weiterer Vergrößerung der Alkylkettenlänge wieder zu steigen, das Dodecylderivat **31** schmilzt bei 34 °C. (Abbildung 3) Im Gegensatz zur Pentyl- und Hexylverbindung liegt bei den Derivaten **27** - **31** mit längeren Alkylketten neben dem Schmelzpunkt ein weiterer Phasenübergang mit deutlich niedrigerer Enthalpie vor, der jeweils ungefähr 30 K über dem Schmelzpunkt auftritt und einem Klären aus einer Mesophase in die isotrope Schmelze zugeordnet werden kann. Ähnlich wie beim Verlauf der Schmelzpunkte weist auch der Trend der

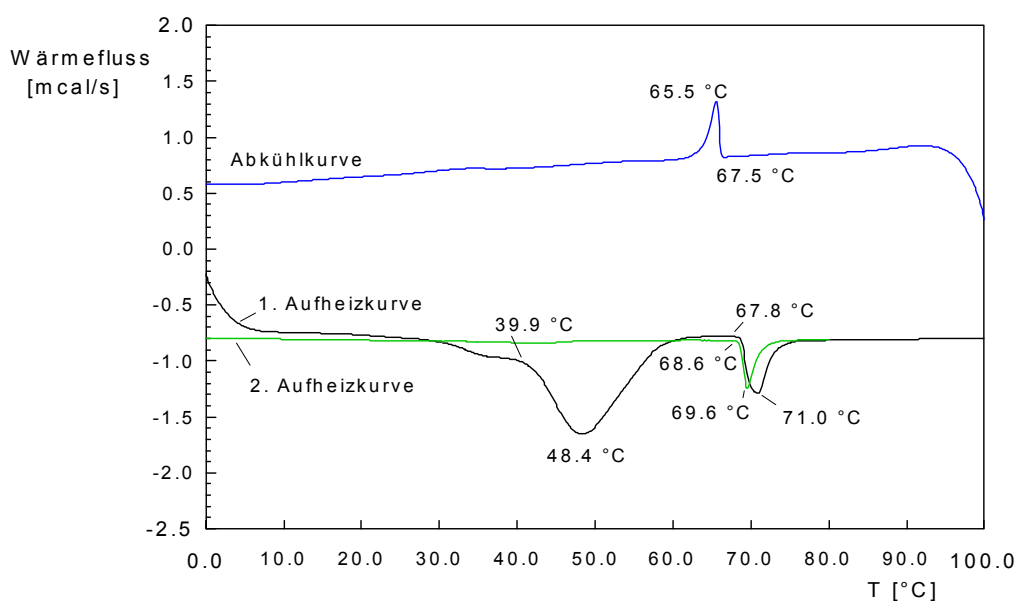
Klärpunkte nach Ansteigen von 62 °C für das Heptylderivat **27** ein Maximum von 68 °C für das Nonyl- bzw. Decylderivat **29** bzw. **30** auf und sinkt dann wieder auf 58 °C im Fall der Dodecylverbindung **31** ab. In den Abkühlkurven ist auch bei keiner der Verbindungen **25** - **31** bei Abkühlung auf bis zu -50 °C ein Phasenübergang zu erkennen, der einer Kristallisation der Verbindungen entsprechen würde. Für die mesogenen Verbindungen **27** - **31** wird jedoch ein Phasenübergang knapp unterhalb der Klärtemperatur in der Aufheizkurve und mit ähnlicher Enthalpie beobachtet. Dieser Phasenübergang kann daher einer Neubildung der Mesophase



**Abbildung 3:** Phasenübergangstemperaturen der Tetraphenylethene **25** - **31** in Abhängigkeit von der Kettenlänge  $n$

zugeordnet werden und ist durch erneutes Aufheizen über den Klärpunkt reversibel. Die Phasenübergangstemperatur und -enthalpie sind jeweils nahezu identisch mit denjenigen Werten der ersten Aufheizkurve. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Verbindungen **27** - **31** Mesophasen ausbilden, die auch bei starker Unterkühlung metastabil sind und erst nach längerer Zeit auskristallisieren. Diese Beobachtung konnte durch polarisationsmikroskopische Messungen bestätigt werden (s.u.). In Abbildung 4 sind die DSC-Kurven des Dodecylderivates **31** repräsentativ dargestellt.





**Abbildung 4:** DSC-Kurven der Dodecylverbindung **31** (Heiz- und Kühlrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Für die Verbindungen **27** - **31** wird unter dem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren beim Aufheizen ein Schmelzen in eine Mesophase beobachtet, die bei weiterem Aufheizen zur isotropen Flüssigkeit klärt. Die beobachteten Phasenübergangstemperaturen entsprechen den Ergebnissen der DSC-Messungen. Bei langsamem Abkühlen ( $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) aus der isotropen Schmelze konnten für **27** - **31** fächerartige Texturen erhalten werden, die für columnare Mesophasen typisch sind. Diese Texturen waren nach Abkühlung auf Raumtemperatur mehrere Wochen lang stabil, ohne dass eine Kristallisation zu beobachten war. Abbildung 5 zeigt als Beispiel die Textur des Nonylderivates **29** unter gekreuzten Polarisatoren nach langsamem Abkühlen auf  $63.2 \text{ °C}$ .



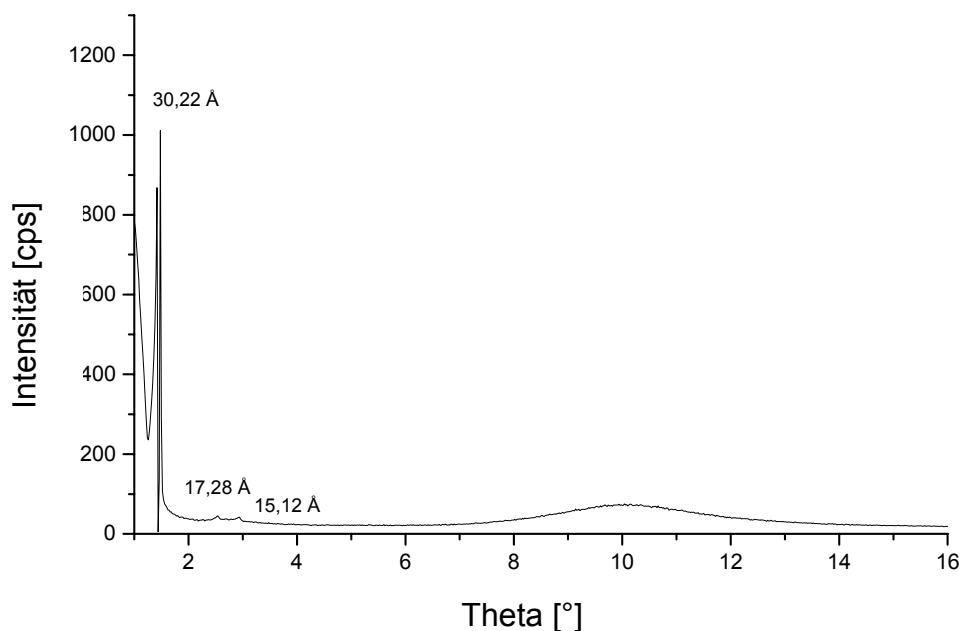
**Abbildung 5:** Textur des Tetraphenylethens **29** bei  $63.2 \text{ °C}$  (Vergrößerung 1:200)

Die genaue Struktur einer Mesophase lässt sich durch Röntgenbeugungsexperimente ermitteln.<sup>[54]</sup> Hierbei liefern die Reflexe im Bereich der Kleinwinkelbeugung bei columnaren Flüssigkristallen durch intramolekulare Interferenzen entlang der Molekülebenen Informationen über den Abstand zwischen zwei Molekülstapeln. Im Fall von hexagonal columnaren Mesophasen lässt sich dieser Abstand  $a$  mit Hilfe des *Bragg'schen Gesetzes*<sup>[55]</sup> (Gleichung 1) mit  $n$  = Ordnung der Reflexion,  $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  = Abstand zwischen den Gitterebenen und  $\theta$  = Beugungswinkel berechnen.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{mit } a = d / \cos 30^\circ \quad (\text{Gleichung 1})$$

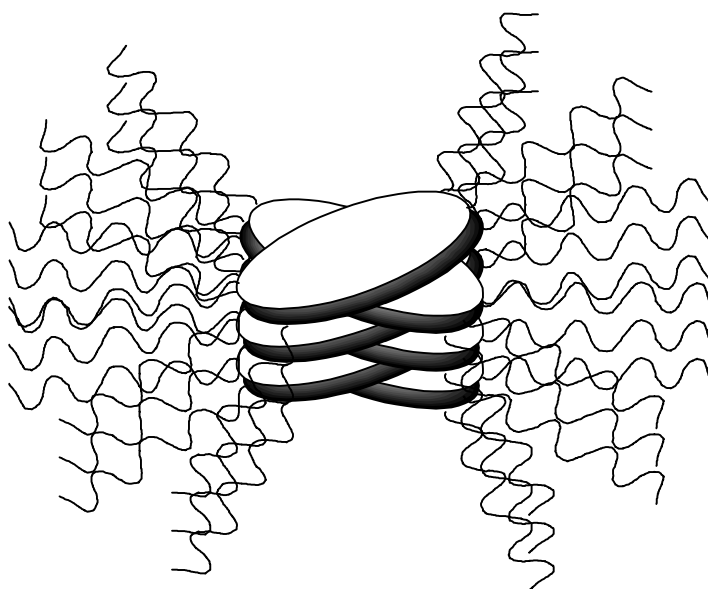
Aus den Reflexen im Bereich der Weitwinkelbeugung ergibt sich aus Gleichung 1 bei columnaren Flüssigkristallen durch intramolekulare Interferenzen senkrecht zu den Molekülebenen der Abstand zwischen zwei Molekülen innerhalb eines Stapels.

Für nicht-orientierte Proben von **27**, **30** und **31** wurden dementsprechend im Kleinwinkelbereich drei Reflexe beobachtet, die den (100)-, (110)- und (200)-Reflexionen eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters zugeordnet werden konnten. Daraus ergeben sich anhand Gleichung 1 für **27**, **30** und **31** Abstände zwischen den Molekülstapeln von 3.2 nm, 3.5 nm bzw. 3.8 nm. In Abbildung 6 ist beispielhaft das Beugungsdiagramm der Decylverbindung **30** dargestellt. Zusätzlich tritt bei ca.  $10^\circ$  ein Reflex auf, aus dem sich ein intermolekularer Abstand von 0.45 nm innerhalb eines Molekülstapels ermitteln lässt.



**Abbildung 6:** Röntgenbeugungsdiagramm von **30**. Die scheinbare Aufspaltung der Reflexion erster Ordnung wird durch deren sehr hohe Intensität im Vergleich zu den Reflexionen höherer Ordnung verursacht und hat keine physikalischen Ursachen.

Aufgrund dieser Daten und der propellerartigen Struktur von Tetraphenylethen kann angenommen werden, dass die Moleküle innerhalb eines Stapels so übereinander angeordnet sind, dass benachbarte Moleküle um  $90^\circ$  gegeneinander versetzt vorliegen, so dass eine optimale Raumauffüllung erreicht wird (Abbildung 7). Der relativ geringe Abstand zwischen den Molekülstapeln deutet auf eine hohe Unordnung der Alkylketten in der Peripherie der Moleküle hin.

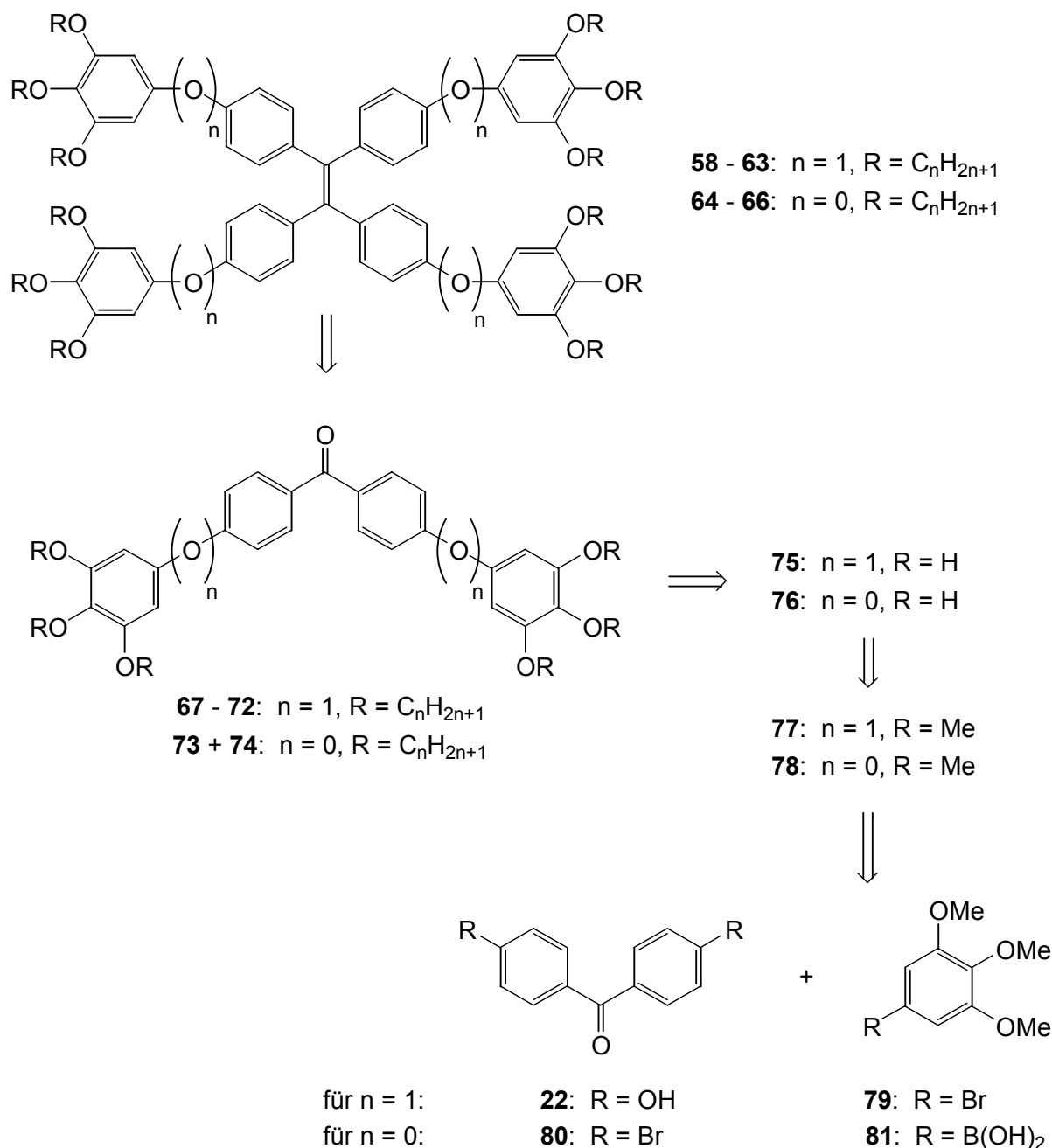


**Abbildung 7:** Mögliche Anordnung der Tetraphenylethenderivate **27 - 31** in der hexagonal columnaren Mesophase

### 3.4. Variation der Elektronendichte im Zentralkern zur Modifikation von Mesophasen und Schaltbarkeit

Aufgrund der Beobachtung, dass Verbindungen mit einer Tetraphenyletheneinheit als Zentralkern und 3,4,5-Trialkoxyphenylderivaten als Strukturelemente in der Peripherie des Moleküls columnare Mesophasen ausbilden können, wurden als nächstes Modifikationen der Verknüpfung zwischen Zentralkern und Peripherieeinheiten untersucht. Die stark elektronenziehende Wirkung der Esterfunktion in den Verbindungen **25 - 33** auf die zentrale Tetraphenyletheneinheit sollte sich im Hinblick auf die photochemische Schaltbarkeit der Verbindungen negativ auswirken, da zur Durchführung der Photocyclisierung eine möglichst hohe Elektronendichte im Tetraphenylethen vorliegen muss.<sup>[37b]</sup> Auch die Redox-Schaltbarkeit könnte durch eine herabgesetzte Elektronendichte im Tetraphenylethen negativ beeinflusst werden bzw. sollte durch Variation der Elektronendichte leicht modifiziert werden können.

Daher sollte die Esterfunktion im Folgenden durch eine Etherfunktion bzw. durch direkte C-C-Verknüpfung der Aromaten ersetzt werden (Schema 22, Derivate **58 - 63** und **64 - 66**). Neben der Variation der elektronischen Eigenschaften war ebenfalls von Interesse, in welchem Maße eine solche Modifikation die Bildung von Mesophasen beeinflusst.



**Schema 22**

Der Synthese der etherverknüpften Derivate **58 - 63** und der Biphenyllderivate **64 - 66** ist die im letzten Schritt durchzuführende *McMurry*-Kupplung gemeinsam. Die als Vorläufer dienenden alkylierten Benzophenonderivate **67 - 72** und **73 - 74** können in zwei Schritten durch Demethylierung und Alkylierung aus den methoxysubstituierten Verbindungen **77** und **78** dargestellt werden.

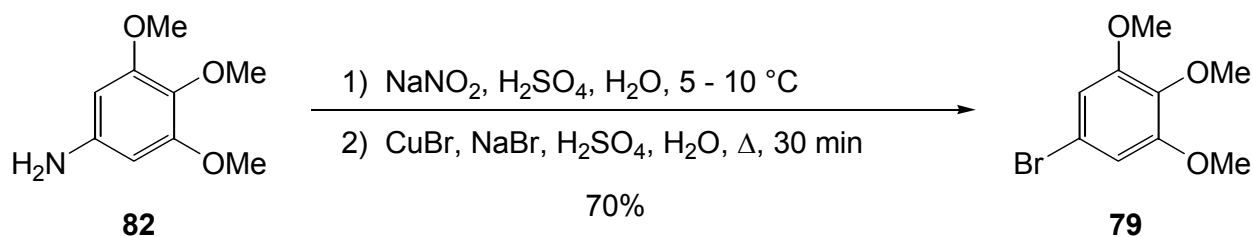
Die Darstellung des etherverbrückten Methoxybenzophenons **77** geschieht durch eine *Ullmann*-Ethersynthese aus 4,4'-Dihydroxybenzophenon **22** und 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol **79**. Die *Ullmann*-Ethersynthese, auf die in Kapitel 3.5.2 näher eingegangen wird, verläuft generell in relativ schlechten Ausbeuten von *ca.* 40%. Aus diesem Grund wurde hier auf die konvergente Synthesestrategie verzichtet, da bei einer solchen Reaktion an vier Stellen im Substrat sehr schlechte Ausbeuten zu erwarten waren. Zusätzlich sollten die langen Alkylketten erst nach Durchführung der Veretherung in das Molekül eingebracht werden, um eine weitere Verminderung der Ausbeute durch den sterischen Anspruch der Alkylketten zu vermeiden.

Das Methoxybenzophenon **78** wird durch eine palladiumkatalysierte C-C-Verknüpfungsreaktion, die als *Suzuki*-Kupplung<sup>[56]</sup> bezeichnet wird, aus 4,4'-Dibrombenzophenon **80** und 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure **81** dargestellt. Die *Suzuki*-Kupplung verläuft in guten Ausbeuten. Dennoch wurde auch hier von der konvergenten Synthesestrategie abgewichen, da die Synthese von langkettigen trialkylsubstituierten Phenylboronsäuren, die als Synthesevorläufer für die *Suzuki*-Kupplung benötigt werden, aus den entsprechenden Bromverbindungen durch die sehr schlechte Löslichkeit der Edukte in dem verwendeten Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen große Probleme aufwirft. Hingegen kann 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure **81** leicht aus 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol **79** dargestellt werden.

### 3.5. Synthese der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenyl]ethene (**58**) - (**63**)

#### 3.5.1. Synthese von 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol (**79**)

Nach einer Vorschrift von *Banwell*<sup>[57]</sup> wurde 3,4,5-Trimethoxyanilin **82** durch Reaktion mit NaNO<sub>2</sub> in verdünnter Schwefelsäure bei 5 °C diazotiert und anschließend in einer *Sandmeyer*-Reaktion mit CuBr unter Rückfluss umgesetzt (Schema 23).

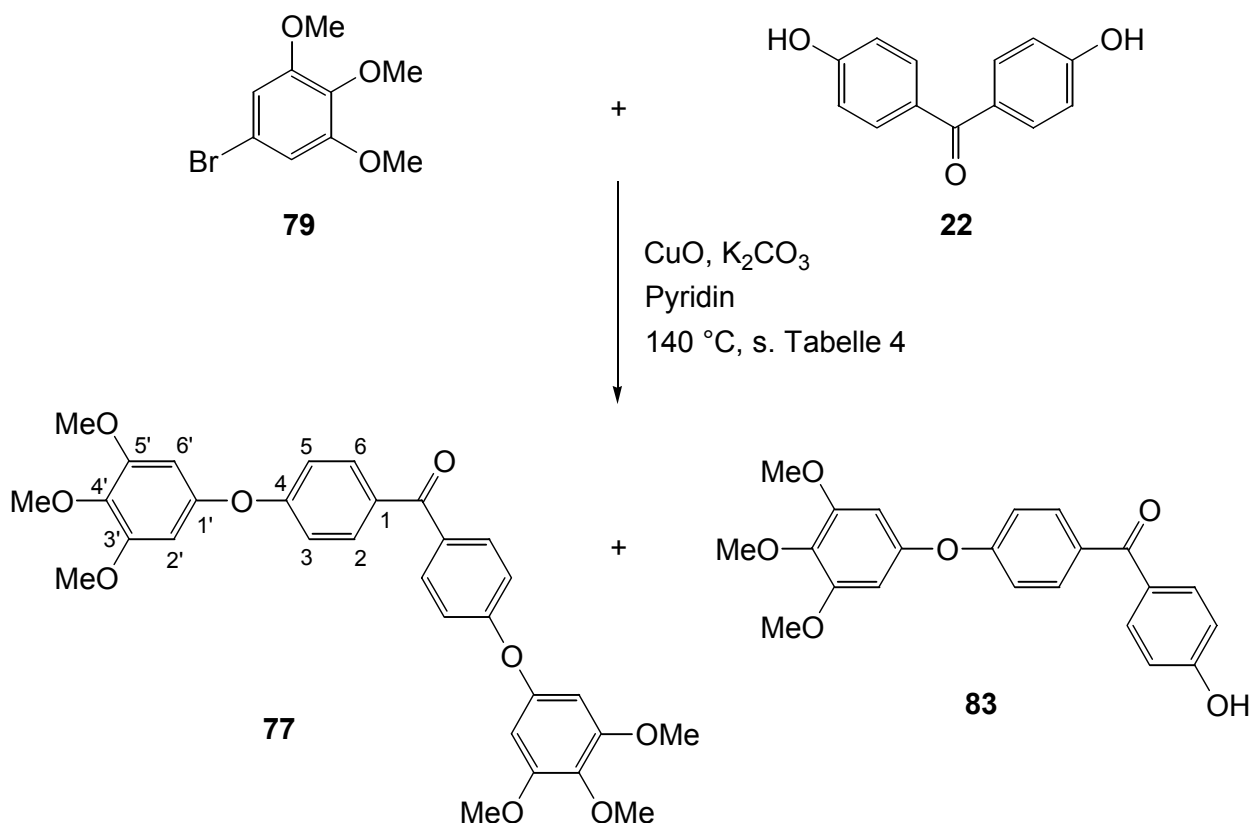


**Schema 23**

5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol **80** wurde in einer Ausbeute von 70% und mit einer Reinheit von 96% (laut GC) als farbloser Feststoff erhalten.

### 3.5.2. Synthese von Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenoxy)phenylketon (77)

Dialkylether und Alkylarylether können leicht durch nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom dargestellt werden. Diese Synthese steht hingegen zur Darstellung von Diarylethern aufgrund des Fehlens eines gesättigten Kohlenstoffatoms nicht zur Verfügung. Eine aromatische nukleophile Substitution ist generell nur durch Aktivierung und bei sehr geringer Elektronendichte im Aromaten oder unter oxidativen Bedingungen möglich. Allerdings lassen sich Diarylether durch Reaktion einer Organokupferverbindung des Typs  $\text{ArCuO}$  mit einem Arylhalogenid darstellen.<sup>[58]</sup> Eine einfachere Alternative hierzu besteht in der Umsetzung eines Arylalkohols mit einem Arylhalogenid in Gegenwart eines Kupfersalzes unter Erzeugung einer solchen Organokupferverbindung *in situ*. Diese Reaktion wird als *Ullmann-Ethersynthese* bezeichnet.<sup>[59]</sup> In Anlehnung an eine Reihe von Literaturvorschriften<sup>[60]</sup> wurde dementsprechend 4,4'-Dihydroxybenzophenon **22** mit 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol **79** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Tabelle 4) in Pyridin bei 140 °C im geschlossenen Schlenkrohr umgesetzt (Schema 24). Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenoxy)phenylketon **77** konnte in den angegebenen Ausbeuten und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) als farbloser Feststoff erhalten werden. Die Charakterisierung von **77** wird in Kapitel 3.5.3. diskutiert. In einigen Fällen



Schema 24

wurde als Nebenprodukt das durch einfache Substitution an **22** entstehende 4-Hydroxy-4'-(3'',4'',5''-trimethoxyphenoxy)benzophenon **83** als farbloser Feststoff in den angegebenen Ausbeuten und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) isoliert.

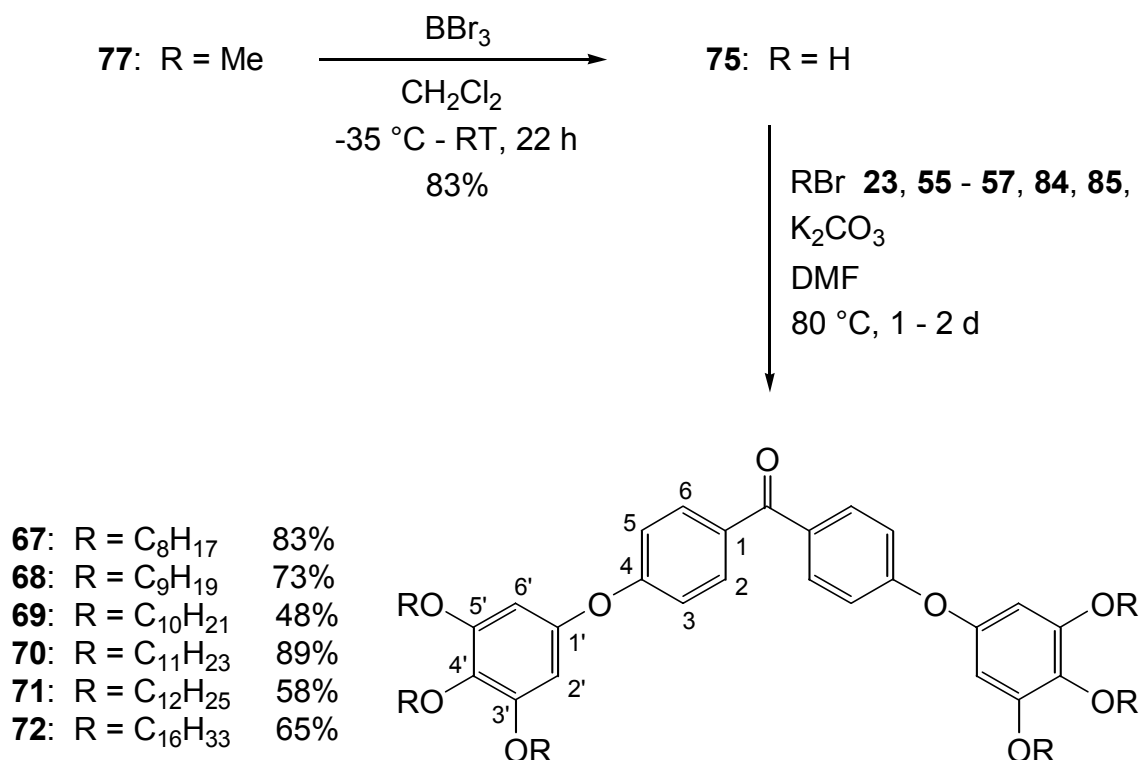
**Tabelle 4:** Ergebnisse der *Ullmann*-Ethersynthesen zur Darstellung von **77**

Nr.	Äquiv. <b>22</b>	Äquiv. <b>79</b>	Äquiv. $\text{K}_2\text{CO}_3$	Äquiv. $\text{CuO}$	Reaktions- zeit	Ausbeute <b>77</b> [%]	Ausbeute <b>83</b> [%]
1	1	2	3	1.5	16 h	2	–
2	1	1	1.5	1.5	5 d	35	17
3	1	2	2	3	5 d	34	24
4	1	2	2	3	7 d	51	–

Nach anfänglicher Reaktionsdauer von 16 Stunden konnte **77** nur in einer sehr geringen Ausbeute von 2% isoliert werden. Das Edukt **79** hingegen wurde zu 78% zurückerhalten. Durch Erhöhung der Reaktionsdauer auf fünf Tage konnte die Ausbeute an **77** auf 35% gesteigert werden, außerdem wurde das Nebenprodukt **83** in einer Ausbeute von 17% erhalten. In diesem Fall wurde nur ein Äquivalent der Bromverbindung **79** zugesetzt, so dass die Hydroxyverbindung **22** in Übereinstimmung mit der Literatur im Überschuss vorlag. Um die Reaktion in Richtung des gewünschten Produktes **77** zu steuern, wurde die Reaktion ein weiteres Mal durchgeführt, wobei wiederum zwei Äquivalente der Bromverbindung eingesetzt wurden. Weder dies noch die Erhöhung der Kupfersalzmenge führte jedoch zu einer signifikanten Änderung der Ausbeuten an **77** und **83**. Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit auf sieben Tage hingegen hatte eine Erhöhung der Produktausbeute auf bis zu 51% zur Folge, wobei das Nebenprodukt nicht mehr isoliert wurde.

### 3.5.3. Synthese der Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenoxy)phenylketone (**67**) - (**72**)

Zunächst wurde Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenoxy)phenylketon **77** durch Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$  bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in Dichlormethan demethyliert (Schema 25). Daraufhin konnte Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenoxy)phenylketon **75** in Form eines rötlichen Feststoffes in einer Ausbeute von 83% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) erhalten werden.



Schema 25

Anschließend wurde die Hydroxyverbindung **75** mit den Alkylbromiden **23, 55 - 57** und **84 - 85** in Dimethylformamid unter Verwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base bei 80 °C zu den Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenylketonen **67 - 72** umgesetzt, die in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als farblose Feststoffe erhalten wurden.

In Tabelle 5 sind die charakteristischen Signale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) der Verbindungen **75, 77** und **67 - 72** zusammen mit ihren Kopplungsmustern aufgeführt.

Tabelle 5: Chemische Verschiebungen von **75, 77** und **67 - 72** in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Verbindung	δ (2-H, 6-H) [ppm]	δ (3-H, 5-H) [ppm]	δ (2'-H, 6'-H) [ppm]	δ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	δ (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>75</b>	7.79 (d)	7.02 (d)	6.34 (s)	3.84 (s), 3.81 (s) (OCH <sub>3</sub> )	
<b>77</b>	7.78 (d)	7.04 (d)	6.21 (s)	8.13 (s), 7.30 (s) (OH)	
<b>67</b>	7.78 (d)	7.01 (d)	6.30 (s)	3.95 (t), 3.90 (t)	0.90 - 0.84 (m)
<b>68</b>	7.78 (d)	7.01 (d)	6.30 (s)	3.95 (t), 3.90 (t)	0.90 - 0.86 (m)
<b>69</b>	7.78 (d)	7.01 (d)	6.30 (s)	3.95 (t), 3.90 (t)	0.89 - 0.86 (m)
<b>70</b>	7.78 (d)	7.01 (d)	6.30 (s)	3.94 (t), 3.90 (t)	0.90 - 0.85 (m)
<b>71</b>	7.78 (d)	7.01 (d)	6.30 (s)	3.94 (t), 3.90 (t)	0.89 - 0.86 (m)
<b>72</b>	7.78 (d)	7.01 (d)	6.30 (s)	3.94 (t), 3.90 (t)	0.89 - 0.86 (m)



Das Signal der aromatischen Protonen an C-2 und C-6 spaltet durch Nachbarschaft zu einem *ortho*-ständigen Proton zum Dublett auf und liegt zwischen 7.79 und 7.78 ppm. Das Signal der aromatischen Protonen an C-3 und C-5 zeigt dasselbe Kopplungsmuster und tritt zwischen 7.04 und 7.01 ppm auf. Das von den aromatischen Protonen an C-2' und C-6' gebildete Singulett erscheint zwischen 6.34 und 6.21 ppm. Die Protonen der Methylgruppen in der Methoxyverbindung **77** treten in Form von zwei Singulett bei 3.84 und 3.81 ppm auf. Die Signale der Protonen der Hydroxygruppen in **75** erscheinen als Singulett bei 8.13 und 7.30 ppm. In den Verbindungen **67** - **72** spalten die Signale der direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen durch Nachbarschaft zu je einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf. Das Triplet der zur Etherfunktion an C-4' gehörigen Methylengruppe liegt zwischen 3.95 und 3.94 ppm, das Triplet der zur Etherfunktionen an C-3' und C-5' gehörigen Methylengruppen tritt bei 3.90 ppm auf. Das Signal der endständigen Methylgruppen erscheint in Form eines Multipletts zwischen 0.90 und 0.84 ppm. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen als Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums.

Die Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) zeigen die in Tabelle 6 aufgeführten charakteristischen Signale. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Carbonylfunktion erscheint zwischen 194.3 und 194.0 ppm. Zwischen 163.1 und 161.6 ppm liegt das Signal des quartären aromatischen Kohlenstoffatoms C-4. Die Signale der direkt an den Sauerstoff der endständigen Etherfunktionen gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-3', C-5' und C-4' treten zwischen 154.1 und 147.5 ppm und zwischen 132.0 und 131.0 ppm auf. Die übrigen quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-1' und C-1 erscheinen als Signale zwischen 151.4 und 148.7 ppm und zwischen 135.2 und 132.7 ppm. Das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2 und C-6 liegt zwischen 132.8 und 132.2 ppm, das der tertiären Kohlenstoffatome C-3 und C-5 erscheint zwischen 117.2 und 116.5 ppm. Zwischen 100.8 und

**Tabelle 6:** Chemische Verschiebungen von **75**, **77** und **67** - **72** in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (C=O) [ppm]	$\delta$ (C-4) [ppm]	$\delta$ (C-3', C-5') [ppm]	$\delta$ (C-1', C-1) [ppm]	$\delta$ (C-2, C-6) [ppm]	$\delta$ (C-4') [ppm]
<b>75</b>	194.1	161.6	154.1	151.4, 135.0	132.2	132.0
<b>77</b>	194.0	163.1	147.5	148.7, 132.7	132.8	131.0
<b>67</b>	194.3	161.8	153.9	150.9, 135.2	132.2	131.9
<b>68</b>	194.2	161.8	153.9	150.8, 135.2	132.2	131.9
<b>69</b>	194.3	161.8	153.9	150.9, 135.2	132.2	131.9
<b>70</b>	194.3	161.8	153.9	150.9, 135.2	132.2	131.9
<b>71</b>	194.3	161.8	153.9	150.9, 135.2	132.2	131.9
<b>72</b>	n.b.	161.8	153.9	150.9, 135.2	132.2	131.9

Verbindung	$\delta$ (C-3, C-5) [ppm]	$\delta$ (C-2', C-6') [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>75</b>	116.7	97.9	61.0, 56.1 (OCH <sub>3</sub> )	
<b>77</b>	117.2	100.8	–	
<b>67</b>	116.6	99.1	73.5, 69.1	14.1
<b>68</b>	116.5	99.1	73.5, 69.1	14.1
<b>69</b>	116.6	99.1	73.6, 69.2	14.1
<b>70</b>	116.6	99.1	73.6, 69.1	14.1
<b>71</b>	116.6	99.1	73.6, 69.1	14.1
<b>72</b>	116.6	99.1	73.6, 69.2	14.1

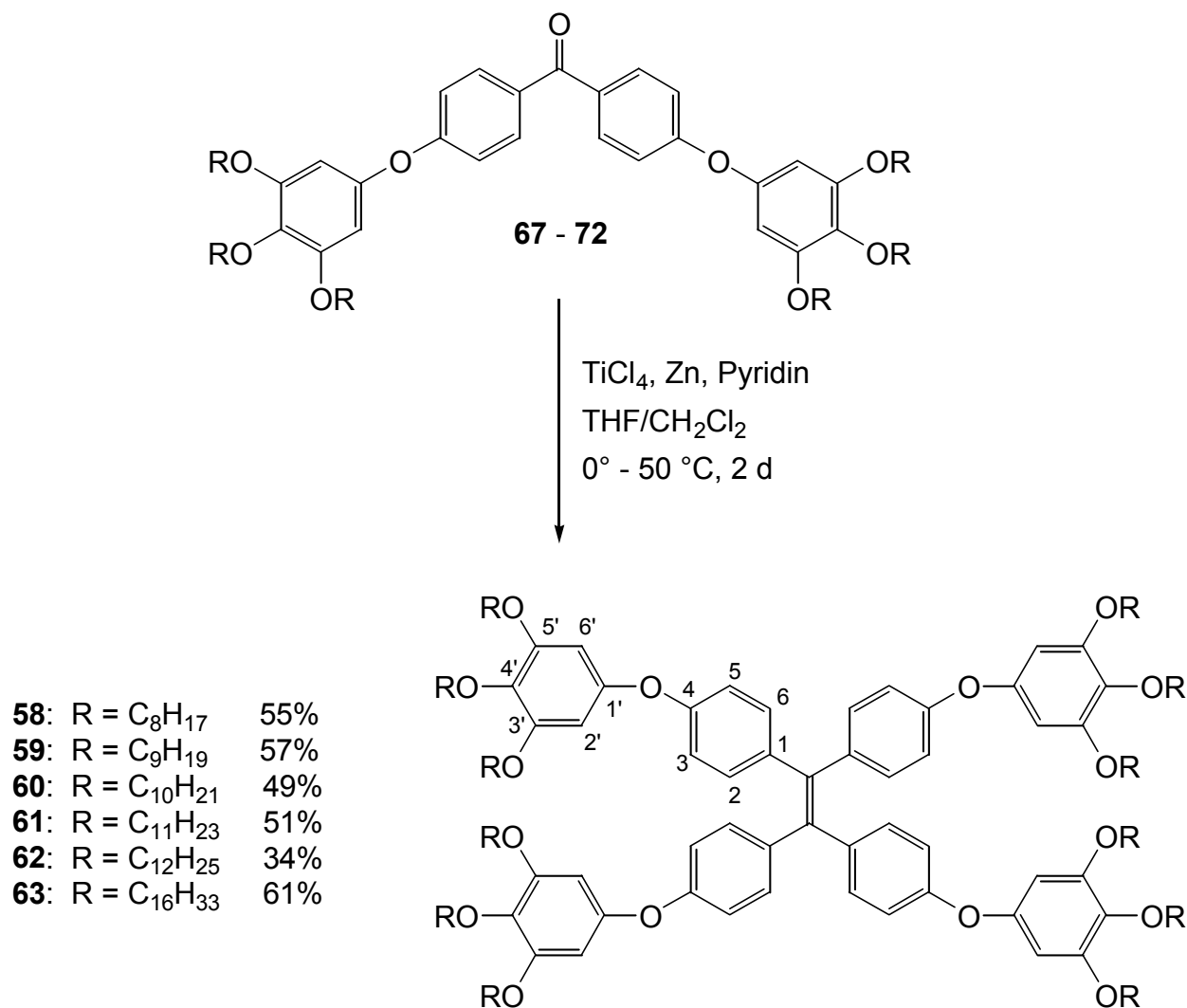
99.1 ppm tritt das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2' und C-6' auf. Die Signale der Kohlenstoffatome der Methylgruppen in Verbindung **77** liegen bei 61.0 und 56.1 ppm. In den Verbindungen **67** - **72** treten die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen zwischen 73.6 und 69.1 ppm und die Signale der endständigen Methylgruppen bei 14.1 ppm auf. Die Signale der übrigen Methylengruppen erscheinen zwischen 31.9 und 22.6 ppm.

In den Massenspektren (EI) entspricht bei den Verbindungen **75** und **77** der Basispeak dem Molekülpeak. Bei Verbindung **77** ist außerdem die Abspaltung von Methylgruppen und bei beiden Verbindungen die graduelle Spaltung der Diaryletherbindungen unter Abspaltung von 1,2,3-Trimethoxy- bzw. 1,2,3-Trihydroxybenzolfragmenten zu erkennen. Bei den Verbindungen **67** - **72** tritt der Molekülpeak nicht als Basispeak auf. Stattdessen entspricht der Basispeak einem Fragment, in dem aus dem Molekül eine Trialkyloxybenzoleinheit abgespalten und ein Alkylrest an den daraufhin freien Sauerstoff angelagert ist. Weiterhin ist in den Spektren eine graduelle Abspaltung der Alkylreste aus den Molekülen und den Fragmenten der Basispeaks und ebenfalls eine graduelle Spaltung der Diaryletherbindungen unter Abspaltung von 1,2,3-Trialkyloxy- bzw. 1,2,3-Trihydroxybenzolfragmenten zu erkennen.

In den IR-Spektren liegen die Banden für die aliphatischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3088 und 2850 cm<sup>-1</sup>. Um 1650 cm<sup>-1</sup> tritt eine starke Bande der C=O-Valenzschwingung auf. Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen erscheinen als Banden zwischen 1601 und 1496 cm<sup>-1</sup>. Neben den Banden für die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1474 und 1385 cm<sup>-1</sup> treten zwischen 1307 und 1117 cm<sup>-1</sup> starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen auf. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich zwischen 1020 und 721 cm<sup>-1</sup>. In Verbindung **75** treten zusätzlich zwischen 3395 und 3315 cm<sup>-1</sup> die Banden der OH-Valenzschwingungen nicht-assoziiierter Hydroxygruppen auf.

### 3.5.4. Synthese der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenyl]ethene (**58**) - (**63**)

Analog der Darstellung von **21** und **45** wurden die Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenylketone **67** - **72** nach der Vorschrift von Lenoir<sup>[45]</sup> mit TiCl<sub>4</sub>, Zink und Pyridin in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Dichlormethan (3:2) bei 0 °C umgesetzt (Schema 26).



**Schema 26**

Die Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenyl]ethene **58** - **63** konnten in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (<sup>1</sup>H-NMR) erhalten werden. Die Verbindungen **58** - **62** wurden in Form von gelblichen Ölen isoliert, die mit abnehmender Alkylkettenlänge nach immer längerer Zeit, frühestens aber nach einigen Tagen auskristallisierten. Das Hexadecylderivat **63** wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

In Tabelle 7 sind die charakteristischen Signale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) zusammen mit ihren Kopplungsmustern aufgeführt.

**Tabelle 7:** Chemische Verschiebungen von **58** - **63** in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (2-H, 6-H) [ppm]	$\delta$ (3-H, 5-H) [ppm]	$\delta$ (2'-H, 6'-H) [ppm]	$\delta$ ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) [ppm]	$\delta$ ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) [ppm]
<b>58</b>	6.99 (d)	6.73 (d)	6.20 (s)	3.92 - 3.85 (m)	0.90 - 0.86 (m)
<b>59</b>	6.98 (d)	6.73 (d)	6.19 (s)	3.91 - 3.85 (m)	0.90 - 0.86 (m)
<b>60</b>	6.98 (d)	6.73 (d)	6.19 (s)	3.91 - 3.85 (m)	0.90 - 0.86 (m)
<b>61</b>	6.98 (d)	6.73 (d)	6.19 (s)	3.91 - 3.85 (m)	0.89 - 0.86 (m)
<b>62</b>	6.98 (d)	6.73 (d)	6.19 (s)	3.91 - 3.85 (m)	0.90 - 0.86 (m)
<b>63</b>	6.98 (d)	6.73 (d)	6.19 (s)	3.91 - 3.85 (m)	0.90 - 0.86 (m)

Das Signal der aromatischen Protonen an C-2 und C-6 spaltet durch Nachbarschaft zu einem *ortho*-ständigen Proton zum Dublett auf und liegt zwischen 6.99 und 6.98 ppm. Das Signal der aromatischen Protonen an C-3 und C-5 zeigt dasselbe Kopplungsmuster und tritt bei 6.73 ppm auf. Das von den aromatischen Protonen an C-2' und C-6' gebildete Singulett erscheint zwischen 6.20 und 6.19 ppm. Die Signale der direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen spalten durch Nachbarschaft zu je einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf. Bei allen Verbindungen liegen jedoch Methylengruppen unterschiedlicher Umgebung vor, so dass sich die auftretenden Triplets überlagern und als Multiplett zwischen 3.92 und 3.85 ppm erscheinen. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen als Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums. Das Signal der endständigen Methylgruppen erscheint in Form eines Multipletts zwischen 0.90 und 0.86 ppm.

Die Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) zeigen die in Tabelle 8 aufgeführten charakteristischen Signale.

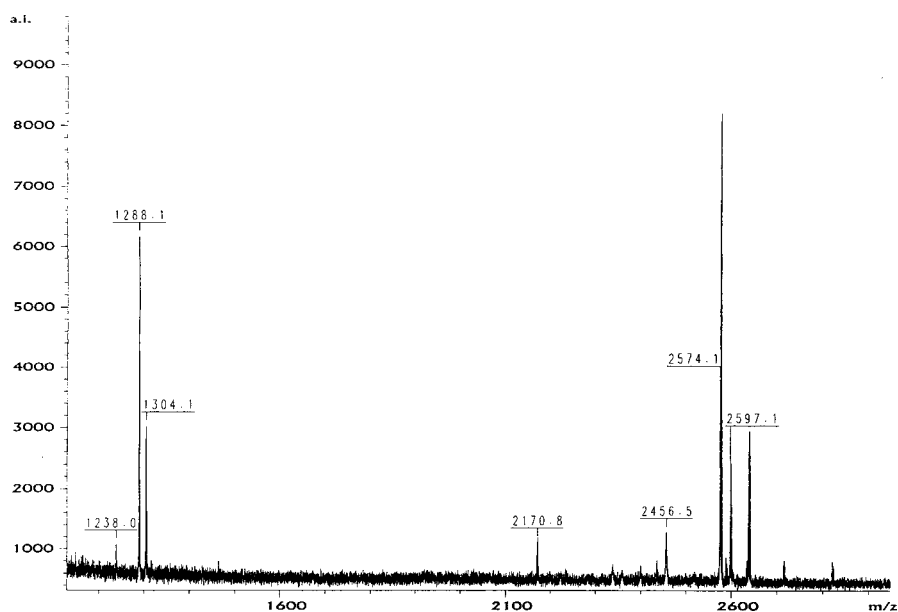
**Tabelle 8:** Chemische Verschiebungen von **58** - **63** in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (C-4)	$\delta$ (C-3', C-5') [ppm]	$\delta$ (C-1') [ppm]	$\delta$ (C=C) [ppm]	$\delta$ (C-1) [ppm]	$\delta$ (C-4') [ppm]
<b>58</b>	156.1	153.6	152.3	139.1	138.4	134.4
<b>59</b>	156.1	153.6	152.3	139.1	138.4	134.4
<b>60</b>	156.1	153.6	152.3	139.1	138.4	134.4
<b>61</b>	156.1	153.6	152.3	139.1	138.4	134.4
<b>62</b>	156.1	153.6	152.4	139.1	138.4	134.3
<b>63</b>	156.1	153.6	152.4	139.1	138.4	134.3

Verbindung	$\delta$ (C-2, C-6) [ppm]	$\delta$ (C-3, C-5) [ppm]	$\delta$ (C-2', C-6') [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>58</b>	132.6	117.3	98.1	73.5, 69.1	14.1
<b>59</b>	132.6	117.3	98.1	73.5, 69.1	14.1
<b>60</b>	132.6	117.3	98.1	73.5, 69.1	14.1
<b>61</b>	132.6	117.4	98.1	73.5, 69.1	14.1
<b>62</b>	132.6	117.3	98.1	73.5, 69.1	14.1
<b>63</b>	132.6	117.4	98.1	73.5, 69.1	14.1

Bei 156.1 ppm liegt das Signal des quartären aromatischen Kohlenstoffatoms C-4. Die Signale der direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-3', C-5' und C-4' treten bei 153.6 ppm und zwischen 134.4 und 134.3 ppm auf. Die übrigen quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-1' und C-1 erscheinen als Signale zwischen 152.4 und 152.3 ppm und bei 138.4 ppm. Bei 139.1 ppm tritt das Signal für die quartären Kohlenstoffatome der zentralen C=C-Doppelbindung auf. Das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2 und C-6 liegt bei 132.6 ppm, das der tertiären Kohlenstoffatome C-3 und C-5 erscheint zwischen 117.4 und 117.3 ppm. Bei 98.1 ppm liegt das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2' und C-6'. Die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen treten bei 73.5 und 69.1 ppm und die Signale der endständigen Methylgruppen bei 14.1 ppm auf. Die Signale der übrigen Methylengruppen erscheinen zwischen 31.9 und 22.7 ppm.

Aufgrund der hohen Molekülmassen der Verbindungen **58 - 63** wurden die Massenspektren unter MALDI-TOF-Bedingungen aufgenommen. In Abbildung 8 ist als Beispiel das MALDI-TOF-Spektrum des Decylderivates **60** dargestellt. Für alle Verbindungen konnten die Molekülionen (**60**:  $m/z = 2574.1$ ) sowie deren Natriumaddukte (**60**:  $m/z = 2597.1$ ) detektiert werden. Zusätzlich trat eine Photodissoziation der Verbindungen in der Ionenquelle auf, so dass Fragmente mit der halben Molekülmasse sowie deren Natriumaddukte (**60**:  $m/z = 1288.1$  und  $m/z = 1304.1$ ) beobachtet wurden.



**Abbildung 8:** MALDI-TOF-Massenspektrum des Tetraphenylethens **60**

In den IR-Spektren erscheinen die Banden für die aliphatischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen  $3033$  und  $2851\text{ cm}^{-1}$ . Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen sowie die der zentralen C=C-Doppelbindung treten als Banden zwischen  $1594$  und  $1495\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Banden für die C-H-Deformationsschwingungen liegen zwischen  $1469$  und  $1384\text{ cm}^{-1}$ , die starken Banden der C-O-C-Valenzschwingungen erscheinen zwischen  $1276$  und  $1115\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen treten zwischen  $1019$  und  $721\text{ cm}^{-1}$  auf.

### 3.5.5. Untersuchung der mesogenen Eigenschaften

Die mesogenen Eigenschaften der Verbindungen **58** - **63** wurden mit Hilfe von DSC- und polarisationsmikroskopischen Messungen sowie Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. In den DSC-Messungen wurden zur Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Enthalpien von den Verbindungen **61** - **63** je zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  aufgenommen. In Tabelle 9 ist die Auswertung der DSC-Kurven zusammengefasst. Da die Verbindungen **58** - **60**, wie oben beschrieben, nur sehr langsam auskristallisierten, lagen sie zum Zeitpunkt der DSC-Messungen als Öle vor. Die angegebenen Phasenübergangstemperaturen wurden in diesen Fällen nach der Kristallisation unter dem Mikroskop ermittelt.

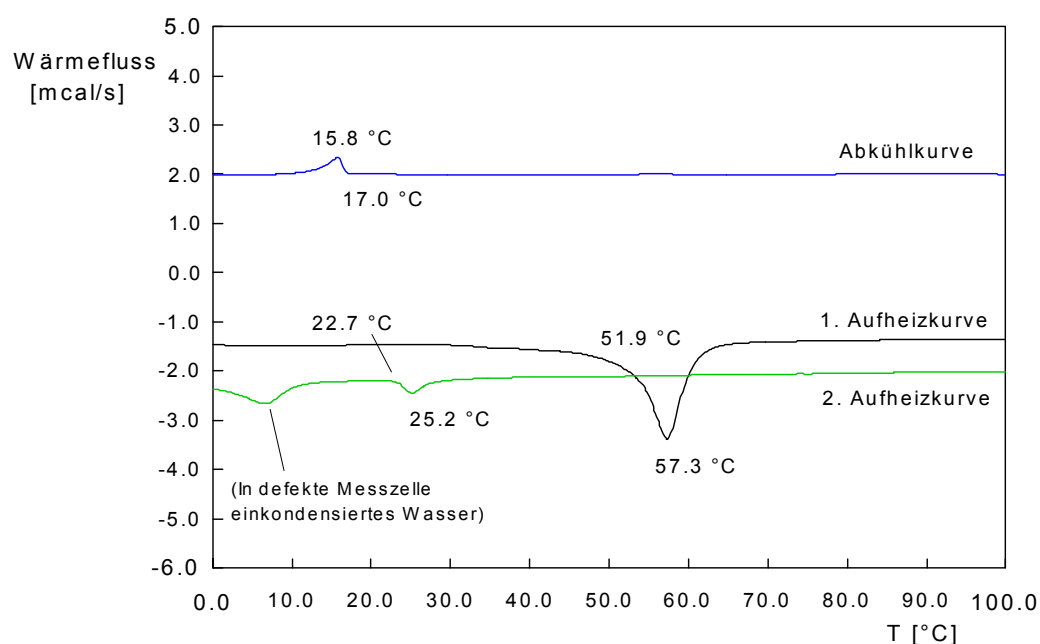
**Tabelle 9:** Ergebnisse der DSC-Messungen der Verbindungen **58** - **63**<sup>a</sup>

Phasenübergangstemperaturen [°C] der Verbindungen <b>58</b> - <b>63</b> (Enthalpien [kJ·mol <sup>-1</sup> ]), Art der Phasenumwandlung					
<b>58</b>	54 (*)	K → I			
<b>59</b>	43 (*)	K → I			
<b>60</b>	38 (*)	K → I	<b>62</b>	52 (158)	K → I
	7 (0.39)	I → Col <sub>h</sub>		17 (0.91)	I → Col <sub>h</sub>
	16 (0.80)	Col <sub>h</sub> → I		23 (0.88)	Col <sub>h</sub> → I
<b>61</b>	42 (134)	K → I	<b>63</b>	43 (224)	K → I
	9 (0.71)	I → Col <sub>h</sub>		36 (221)	I → K
	18 (0.66)	Col <sub>h</sub> → I		43 (212)	K → I

- a) Die Phasenübergänge K → I wurden in den ersten Aufheizkurven, die Phasenübergänge Col<sub>h</sub> → I in den zweiten Aufheizkurven beobachtet. Mit einem \* versehene Werte wurden durch Polarisationsmikroskopie ermittelt.

Die Verbindungen **58** und **59** mit kürzeren Alkylketten wiesen in keiner der DSC-Messungen einen Phasenübergang auf. Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung der kristallisierten Verbindungen wurden beim Aufheizen mit 10 K·min<sup>-1</sup> isotrope Schmelzvorgänge bei den in Tabelle 9 angegebenen Temperaturen beobachtet. Durch Abkühlen der isotropen Schmelze auf -20 °C konnte weder eine Rekristallisation noch die Bildung von anisotropen flüssigen Phasen detektiert werden. Mesogenes Verhalten der Verbindungen **58** und **59** kann damit ausgeschlossen werden. Die Verbindungen **60** - **62** hingegen zeigen ein sehr auffälliges Phasenverhalten. Bei **61** und **62** wurden in den ersten DSC-Aufheizkurven bzw. beim Decyl-derivat **60** unter dem Mikroskop jeweils ein Phasenübergang mit hoher Enthalpie beobachtet, der einem Schmelzen der Verbindungen in die isotrope flüssige Phase zugeordnet werden kann. Für die Derivate **61** und **62** wurde dies durch Polarisationsmikroskopie zusätzlich bestätigt. Die Abkühlkurven der Verbindungen weisen jeweils wiederum einen Phasenübergang auf. Dieser liegt jedoch bei signifikant niedrigeren Temperaturen und zeigt erheblich niedrigere Phasenübergangsenthalpien als der entsprechende Schmelzpunkt. Die Umkehr dieses Phasenübergangs kann dann in den zweiten Aufheizkurven detektiert werden. Der hierbei jeweils beobachtete Phasenübergang liegt nur wenige Kelvin oberhalb der Phasenübergangstemperaturen in den Abkühlkurven und weist ähnliche Enthalpien auf. Bei wiederholtem Abkühlen und Aufheizen ist dieser Phasenübergang jeweils reversibel. Weder durch Abkühlung auf bis zu -100 °C noch durch weiteres Aufheizen kann nach der Aufnahme der ersten Aufheizkurve ein Phasenübergang beobachtet werden, der einer Kristallisation bzw. einem Schmelzen analog der ersten Aufheizkurven der Verbindungen entsprechen würde. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen ergaben, dass es sich bei dem Phasenübergang in der Abkühlkurve um die Bildung einer

anisotropen flüssigen Phase handelt, der Phasenübergang in der zweiten Aufheizkurve entspricht dem Klären dieser Mesophase in die isotrope Schmelze. Demnach zeigen die Verbindungen **60** - **62** monotropes Phasenverhalten, die Mesophase kann nur durch Abkühlen der isotropen Schmelze und nicht durch Aufheizen des kristallinen Feststoffes erhalten werden, da dieser beim Erwärmen direkt in die isotrope Flüssigkeit schmilzt. Die Mesophasen der Verbindungen **60** - **62** sind durch wiederholtes Aufheizen und Abkühlen reversibel erhältlich und sind sowohl bei starkem Abkühlen als auch beim Aufbewahren bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum von bis zu einigen Wochen metastabil. In Abbildung 9 sind die DSC-Kurven des Dodecylderivates **62** beispielhaft dargestellt.

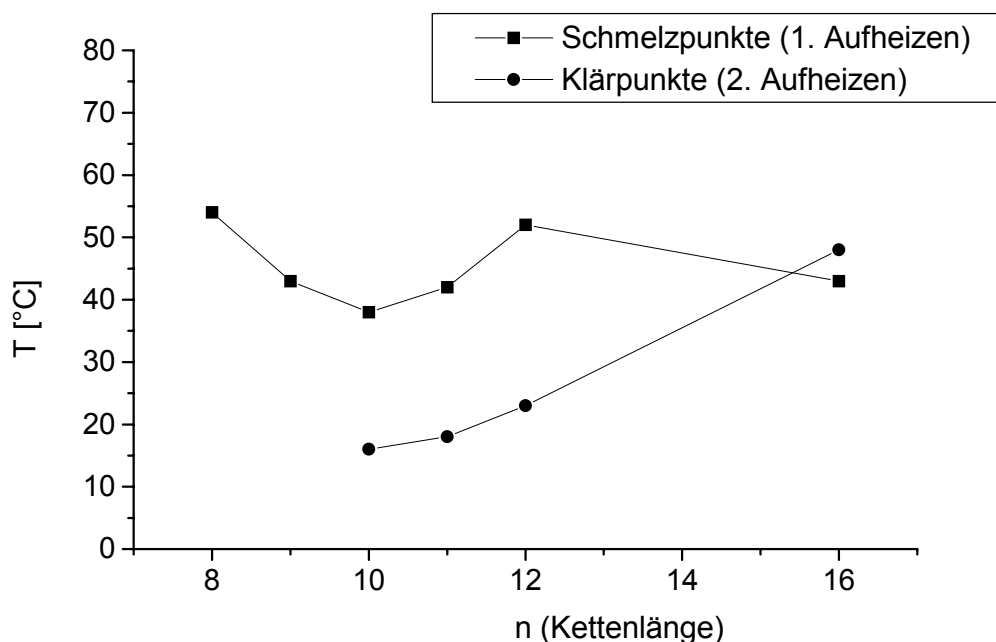


**Abbildung 9:** DSC-Kurven der Dodecylverbindung **62** (Heiz- und Kühlrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Im Fall des Hexadecylderivates **63** konnte mit Hilfe der DSC-Messungen kein mesogenes Verhalten festgestellt werden. In allen Kurven tritt jeweils ein Phasenübergang mit hoher Enthalpie auf, der einem Schmelzen in die isotrope Flüssigkeit bzw. einer Kristallisation aus der isotropen Schmelze entspricht. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen ergaben jedoch, dass der kristalline Feststoff beim Aufheizen ( $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) entsprechend dem Ergebnis der DSC-Messung bei  $47 \text{ °C}$  schmilzt und beim anschließenden schnellen Abkühlen mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  bei  $36 \text{ °C}$  eine anisotrope flüssige Phase ausbildet, die beim erneuten Aufheizen bei  $48 \text{ °C}$  in die isotrope Schmelze klärt. Bei einem langsamen Abkühlen der isotropen Schmelze mit  $0,1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  hingegen tritt bei  $40 \text{ °C}$  Kristallisation ein, ohne dass eine Mesophase gebildet wird. Die bei schnellem Abkühlen gebildete Mesophase ist sehr instabil, sie kristallisiert nach kurzer Zeit aus. Die Konkurrenz zwischen Kristallisation und Ausbildung von Mesophasen bei Verbindung **63** ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die van der Waals-Wechselwirkungen in den sehr langen Hexadecylketten ausreichend stark sind.



Die Schmelzpunkte der Verbindungen **58** - **63** zeigen einen uneinheitlichen Temperaturverlauf (Abbildung 10). Nach anfänglichem Absinken von 54 °C für das Octylderivat **58** auf 38 °C für das Decylderivat **60** steigen die Schmelzpunkte wieder bis auf 52 °C für das Dodecylderivat **62** an, um dann wiederum auf 43 °C für das Hexadecylderivat **63** abzusinken. Die den zweiten Aufheizkurven der DSC-Messungen, bzw. im Fall von **63** den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen entnommenen Klärpunkte steigen dagegen kontinuierlich von 16 °C für das Decylderivat **60** bis auf 48 °C für das Hexadecylderivat **63** an. Die der Bildung der Mesophasen entsprechenden Phasenübergänge in den Abkühlkurven zeigen einen ähnlichen Temperaturverlauf.



**Abbildung 10:** Phasenübergangstemperaturen der Tetraphenylethene **58** - **63** in Abhängigkeit von der Kettenlänge  $n$

Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie können alle für die Verbindungen **60** - **63** in der DSC beobachteten Phasenübergänge beim Aufheizen und Abkühlen mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  reproduziert werden. Von den Verbindungen **60** - **62** konnten nach langsamem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit mit  $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  für columnare Mesophasen typische fächerähnliche Texturen erhalten werden, die mit den Texturen der esterverknüpften Tetraphenylethenderivate **27** - **31** identisch sind. Abbildung 11 zeigt als Beispiel die Textur des Dodecylderivates **62** unter gekreuzten Polarisatoren nach langsamem Abkühlen auf  $11.0 \text{ °C}$ .



**Abbildung 11:** Textur des Tetraphenylethens **62** bei 11.0 °C (Vergrößerung 1:200)

Für nicht-orientierte Proben von **61** und **62** wurde in Röntgenbeugungsexperimenten im Kleinwinkelbereich je ein Reflex beobachtet, welcher der (100)-Reflektion eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters zugeordnet werden konnte. Daraus ergeben sich anhand Gleichung 1 für **61** und **62** Gitterparameter (Abstände zwischen den Molekülstapeln) von  $a_{\text{hex}} = 3.43 \text{ nm}$  bzw.  $3.85 \text{ nm}$ .

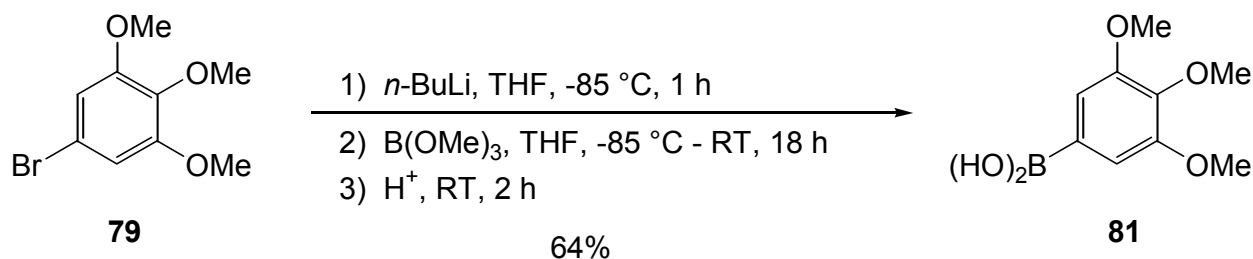
### 3.6. Synthese der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenyl]ethene (**64**) - (**66**)

Für die Darstellung des Octylderivates **64** und des Decylderivates **65** wurde nach dem in Kapitel 3.4. beschriebenen Syntheseweg verfahren, der jedoch diese Verbindungen nur in schlechten Ausbeuten durch Probleme bei der *McMurry*-Kupplung im letzten Syntheseschritt lieferte (s. Kap. 3.6.3.). Daher wurde zur Darstellung der Dodecylverbindung **66** eine alternative Syntheseroute beschritten (s. Kap. 3.6.4.).

#### 3.6.1. Synthese von Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenylketon (**78**)

Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen sind eine beliebte Methode zur Erzeugung von C-C-Einfachbindungen.<sup>[61]</sup> Die Reaktion zwischen einem Arylhalogenid und einer Arylboronsäure  $\text{ArB}(\text{OH})_2$  unter basischen Bedingungen und Palladiumkatalyse verläuft in guten Ausbeuten und wird als *Suzuki*-Kupplung<sup>[56]</sup> bezeichnet.

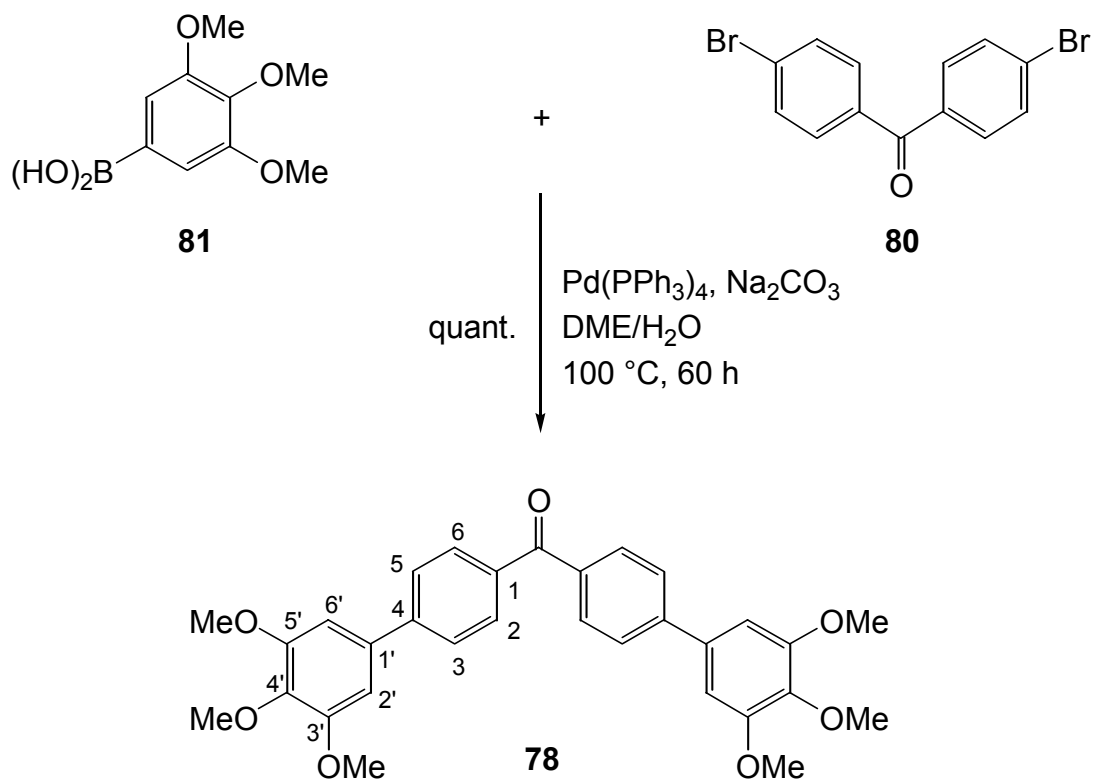
Zur Darstellung des Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenylketons **78** wurde daher zunächst 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol **79** durch sukzessive Umsetzung mit *n*-Butyllithium und B(OMe)<sub>3</sub> bei -85 °C in Tetrahydrofuran und anschließende Hydrolyse des entstehenden Phenylboronsäuremethylesters mit 10%iger Salzsäure bei Raumtemperatur in 3,4,5-Trimethoxyphenyl-



Schema 27

boronsäure **81** überführt, die in einer Ausbeute von 64% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als farbloser Feststoff erhalten wurde (Schema 27).

Daraufhin erfolgte eine *Suzuki*-Kupplung durch Umsetzung von 4,4'-Dibrombenzophenon **80** mit 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure **81** mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als Katalysator in einem Gemisch aus Dimethoxyethan und 2M wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung bei 100 °C unter Sauerstoffausschluss in Abwandlung einer Vorschrift von *Hird* <sup>[62]</sup> (Schema 28).

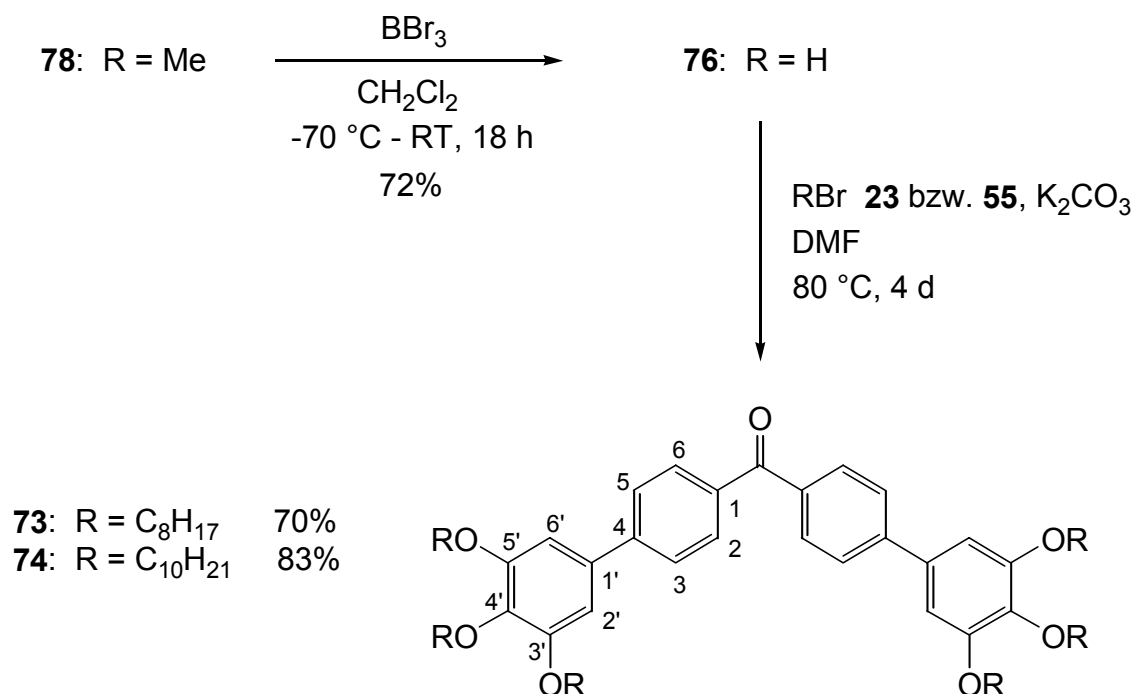


Schema 28

Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenylketon **78** konnte in Form eines gelblichen Feststoffes in quantitativer Ausbeute und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) isoliert werden. Die Charakterisierung von **78** wird in Kapitel 3.6.2. diskutiert.

### 3.6.2. Synthese der Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenylketone (**73**) und (**74**)

Analog zur Darstellung der etherverbrückten Benzophenonderivate **67** - **72** wurde Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)phenylketon **76** durch Demethylierung von Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenylketon **78** mit  $\text{BBr}_3$  bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  in Dichlormethan als grünlicher Feststoff in einer Ausbeute von 72% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) erhalten (Schema 29).



**Schema 29**

Die anschließende Umsetzung von **76** mit den Alkylbromiden **23** und **55** in Dimethylformamid unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte die Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenylketone **73** und **74** in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) in Form von farblosen Feststoffen.

In Tabelle 10 sind die charakteristischen Signale der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) der Verbindungen **76**, **78** und **73** - **74** zusammen mit ihren Kopplungsmustern aufgeführt.

**Tabelle 10:** Chemische Verschiebungen von **76**, **78** und **73 - 74** in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (2-H, 6-H) [ppm]	$\delta$ (3-H, 5-H) [ppm]	$\delta$ (2'-H, 6'-H) [ppm]	$\delta$ ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) [ppm]	$\delta$ ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) [ppm]
<b>76</b>	7.91 (d)	7.68 (d)	6.84 (s)	3.95 (s), 3.91 (s) ( $\text{OCH}_3$ )	
<b>78</b>	7.84 (d)	7.72 (d)	6.83 (s)	8.10 (s), 7.61 (s) ( $\text{OH}$ )	
<b>73</b>	7.89 (d)	7.67 (d)	6.83 (s)	4.06 (t), 4.02 (t)	0.91 - 0.87 (m)
<b>74</b>	7.89 (d)	7.67 (d)	6.82 (s)	4.06 (t), 4.02 (t)	0.91 - 0.87 (m)

Das Signal der aromatischen Protonen an C-2 und C-6 spaltet durch Nachbarschaft zu einem *ortho*-ständigen Proton zum Dublett auf und liegt zwischen 7.91 und 7.84 ppm. Das Signal der aromatischen Protonen an C-3 und C-5 zeigt dasselbe Kopplungsmuster und tritt zwischen 7.72 und 7.67 ppm auf. Das von den aromatischen Protonen an C-2' und C-6' gebildete Singulett erscheint zwischen 6.84 und 6.82 ppm. Die Protonen der Methylgruppen in der Methoxyverbindung **78** treten in Form von zwei Singulets bei 3.95 und 3.91 ppm auf. Die Signale der Protonen der Hydroxygruppen in **76** erscheinen als Singulets bei 8.10 und 7.61 ppm. In den Verbindungen **73** und **74** spalten die Signale der direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen durch Nachbarschaft zu je einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf. Das Triplet der zu den Etherfunktionen an C-3' und C-5' gehörigen Methylengruppen liegt bei 4.06 ppm, das Triplet der zur Etherfunktion an C-4' gehörigen Methylengruppe tritt bei 4.02 ppm auf. Das Signal der endständigen Methylgruppen erscheint in Form eines Multipletts zwischen 0.91 und 0.87 ppm. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen als Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums.

Die Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) zeigen die in Tabelle 11 aufgeführten charakteristischen Signale.

**Tabelle 11:** Chemische Verschiebungen von **76**, **78** und **73 - 74** in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ ( $\text{C}=\text{O}$ ) [ppm]	$\delta$ (C-3', C-5') [ppm]	$\delta$ (C-4) [ppm]	$\delta$ (C-1', C-4') [ppm]	$\delta$ (C-1) [ppm]	$\delta$ (C-2, C-6) [ppm]
<b>76</b>	195.7	156.3	145.3	138.4, 135.8	136.6	130.6
<b>78</b>	195.6	147.1	145.9	134.5, 131.8	136.7	131.2
<b>73</b>	195.8	153.5	145.4	138.8, 135.2	136.2	130.6
<b>74</b>	195.8	153.5	145.4	138.8, 135.2	136.2	130.6

Verbindung	$\delta$ (C-3, C-5) [ppm]	$\delta$ (C-2', C-6') [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>76</b>	126.9	104.6	60.9, 56.2 (OCH <sub>3</sub> )	
<b>78</b>	127.0	107.1	–	
<b>73</b>	126.8	106.2	73.6, 69.4	14.1
<b>74</b>	126.8	106.2	73.6, 69.4	14.1

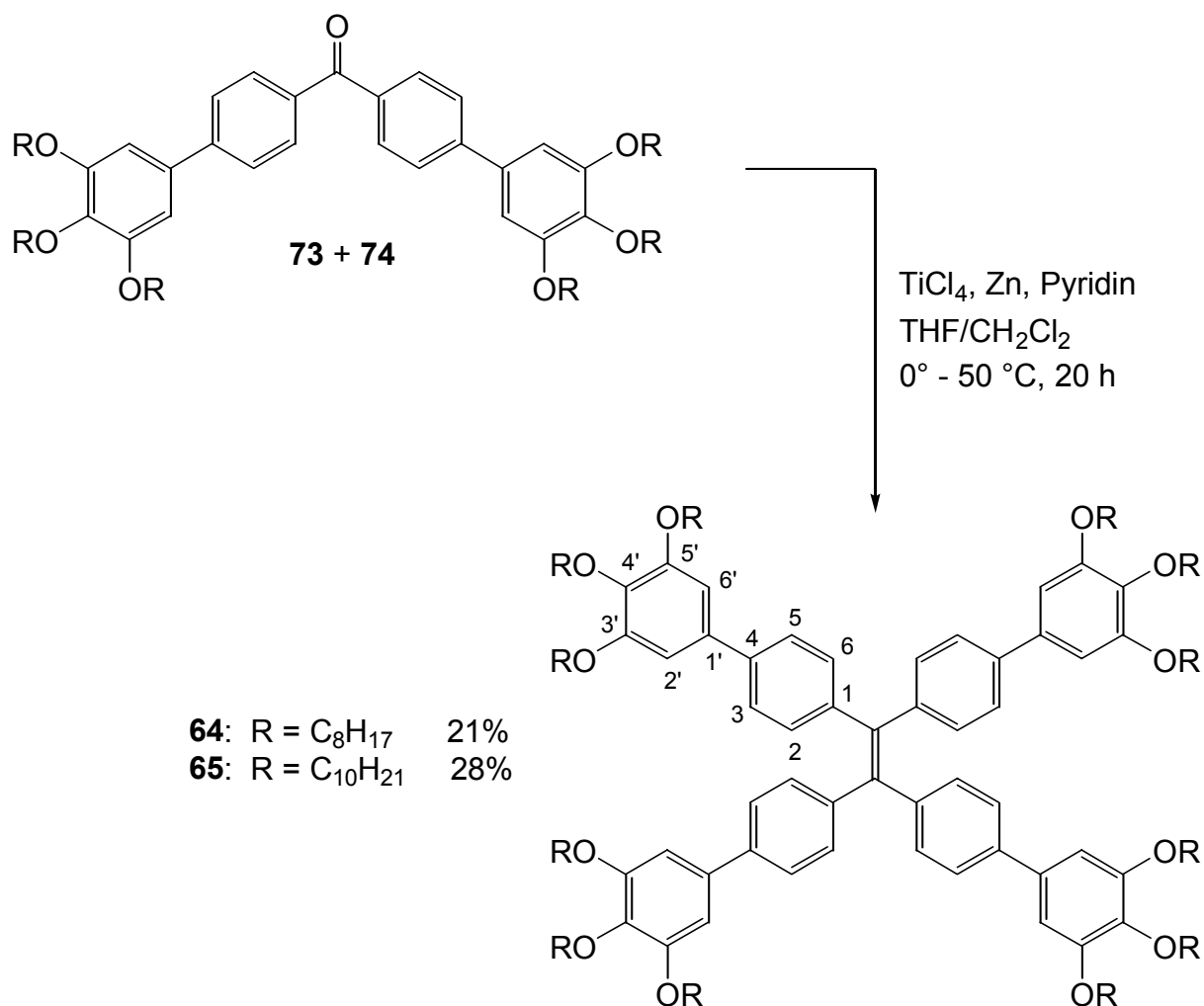
Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Carbonylfunktion erscheint zwischen 195.8 und 195.6 ppm. Die Signale der direkt an den Sauerstoff der endständigen Etherfunktionen gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-3', C-5' und C-4' treten zwischen 156.3 und 147.1 ppm und zwischen 135.8 und 131.8 ppm auf. Zwischen 145.9 und 145.3 ppm liegt das Signal des quartären aromatischen Kohlenstoffatoms C-4. Die übrigen quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-1' und C-1 erscheinen als Signale zwischen 138.8 und 134.5 ppm und zwischen 136.7 und 136.2 ppm. Das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2 und C-6 liegt zwischen 131.2 und 130.6 ppm, das der tertiären Kohlenstoffatome C-3 und C-5 erscheint zwischen 127.0 und 126.8 ppm. Zwischen 107.1 und 104.6 ppm tritt das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2' und C-6' auf. Die Signale der Kohlenstoffatome der Methylgruppen in Verbindung **78** liegen bei 60.9 und 56.2 ppm. In den Verbindungen **73** und **74** treten die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen zwischen 73.6 und 69.4 ppm und die Signale der endständigen Methylgruppen bei 14.1 ppm auf. Die Signale der übrigen Methylengruppen erscheinen zwischen 31.9 und 22.7 ppm.

In den Massenspektren (EI) aller Verbindungen entspricht der Basispeak dem Molekülpeak. Bei der Methoxyverbindung **78** und der Hydroxyverbindung **76** wird zusätzlich die graduelle Abspaltung von Methyl- bzw. Hydroxygruppen und eine Fragmentierung durch Bruch der Bindung zwischen Carbonylgruppe und Biphenyleinheit beobachtet. Im Fall der Verbindungen **73** und **74** findet eine graduelle Abspaltung aller Alkylketten aus dem Molekül statt, eine Fragmentierung des Grundgerüsts kann hier nicht beobachtet werden.

In den IR-Spektren liegen die Banden für die aliphatischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 2998 und 2837 cm<sup>-1</sup>, um 1650 cm<sup>-1</sup> tritt eine starke Bande der C=O-Valenzschwingung auf. Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen erscheinen als Banden zwischen 1615 und 1498 cm<sup>-1</sup>. Neben den Banden für die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1467 und 1343 cm<sup>-1</sup> treten zwischen 1319 und 1118 cm<sup>-1</sup> starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen auf. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich zwischen 997 und 771 cm<sup>-1</sup>. In Verbindung **76** treten zusätzlich bei 3441 und 3330 cm<sup>-1</sup> die Banden der OH-Valenzschwingungen nicht-assoziiierter Hydroxygruppen auf.

### 3.6.3. Synthese der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenyl]ethene (**64**) und (**65**)

Die *McMurry*-Kupplung zur Darstellung der Tetraphenylethenderivate wurde wiederum nach der Vorschrift von *Lenoir* <sup>[45]</sup> durch Umsetzung der Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenylketone **73** und **74** mit  $\text{TiCl}_4$ , Zink und Pyridin in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Dichlormethan (3:2) bei 0 °C durchgeführt (Schema 30).



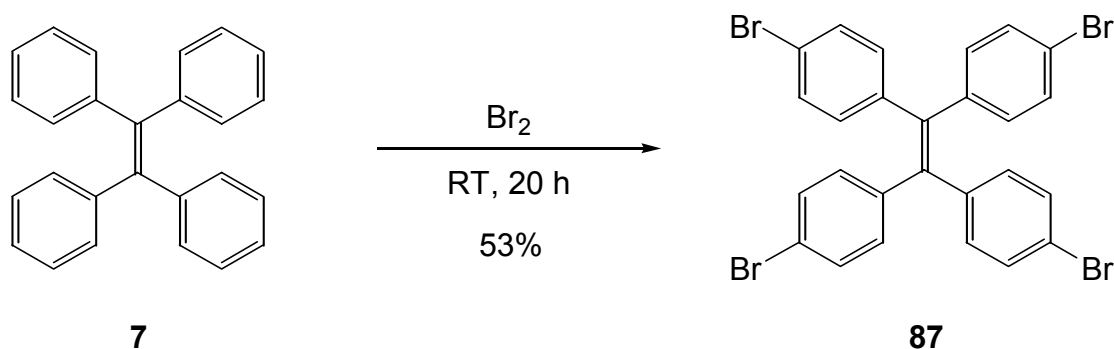
**Schema 30**

Die Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)phenyl]ethene **64** und **65** wurden in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (<sup>1</sup>H-NMR) in Form von gelben hochviskosen Ölen erhalten. Die Charakterisierung von **64** und **65** wird in Kapitel 3.6.5. diskutiert. Die niedrigen Ausbeuten der *McMurry*-Kupplung von unter 30% sind auf Trennprobleme bei der Flash-Säulenchromatographie zurückzuführen. Die  $R_f$ -Werte der Edukte und Produkte unterscheiden sich nur in so geringem Maße, dass ein signifikant hoher Anteil an Mischfraktion erhalten wird. Eine Auftrennung dieser Mischfraktion ist auch bei wiederholter Chromatographie und Erniedrigung der Polarität des Laufmittels nicht möglich. Darüber hinaus ist es denkbar, dass durch die starke Delokalisierung der Elektronen in den Biphenyleinheiten die Reaktivität der Benzo-

phenonderivate erniedrigt wird, was zu einer Verminderung des Umsatzes in der *McMurry*-Kupplung führt. Aus diesen Gründen wurde für die Darstellung des Dodecylderivates **66** eine alternative Synthesestrategie ohne *McMurry*-Kupplung entwickelt, in der die Alkylketten erst im letzten Syntheseschritt durch eine Demethylierungs-Alkylierungssequenz ausgehend von Tetrakis[4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenyl]ethen **86** (Schema 32) in das Molekül eingebracht werden.

### 3.6.4. Synthese von Tetrakis[4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenyl]ethen (**86**)

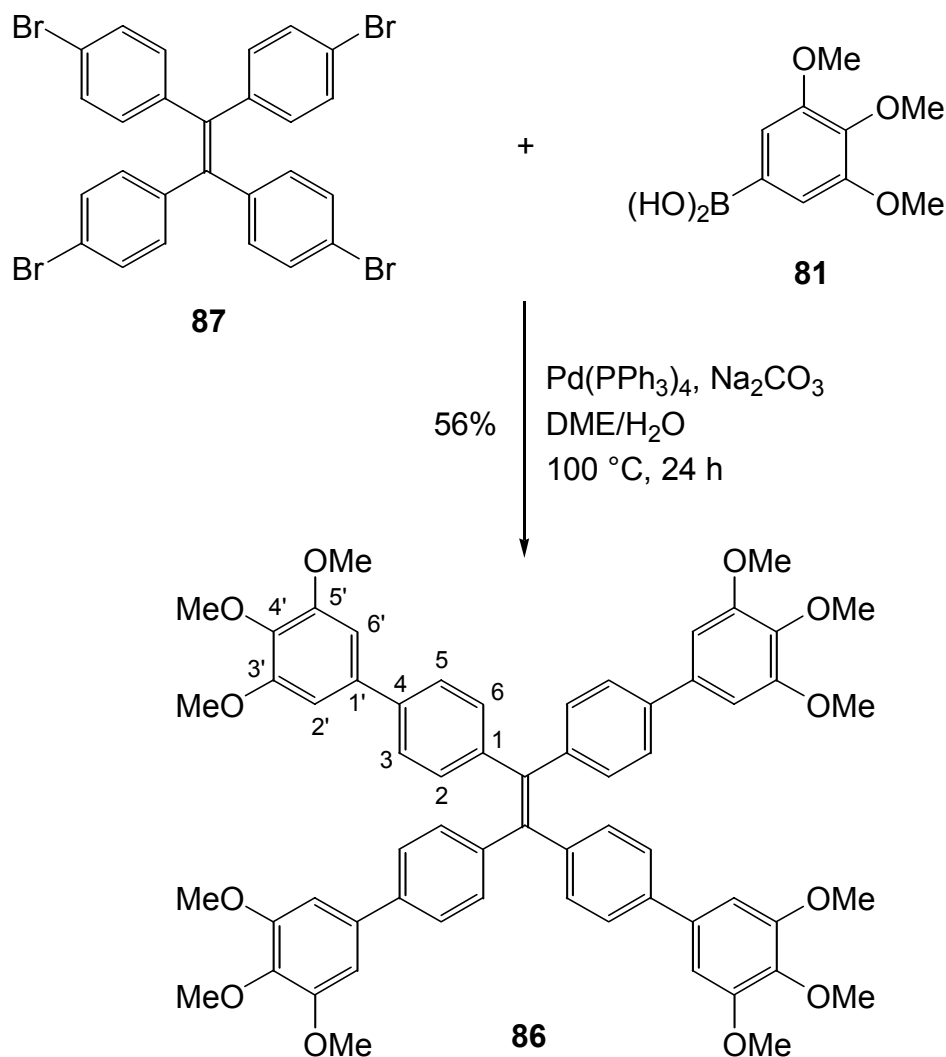
Der Aufbau von **86** erfolgte ausgehend von der Stammverbindung Tetraphenylethen **7**. Durch Bromierung von **7** unter lösungsmittelfreien Bedingungen wurde Tetra(4-bromphenyl)ethen **87** in einer Ausbeute von 53% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) als farbloser Feststoff erhalten (Schema 31).



**Schema 31**

Eine *Suzuki*-Kupplung unter Umsetzung von **87** mit 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure **81** mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als Katalysator in einem Gemisch aus Dimethoxyethan und 2M wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei 100 °C unter Sauerstoffausschluss gemäß *Hird* <sup>[62]</sup> (Schema 32) lieferte Tetrakis[4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenyl]ethen **86** in Form eines gelben Feststoffes in einer Ausbeute von 56% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ). Die Charakterisierung von **86** wird in Kapitel 3.6.5. diskutiert.

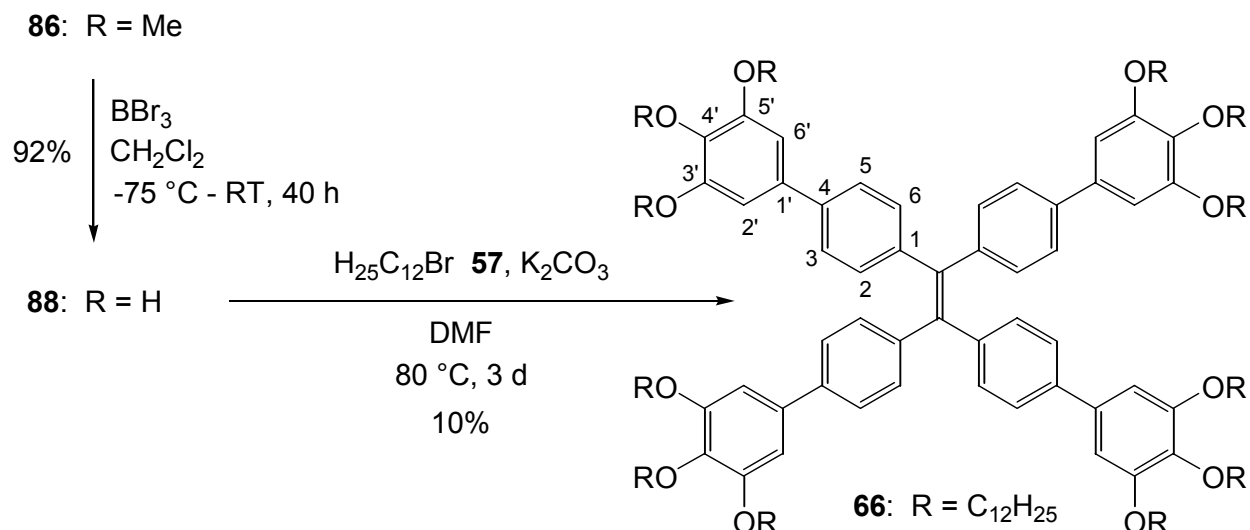




Schema 32

### 3.6.5. Synthese von Tetrakis[4-(3',4',5'-tridodecyloxyphenyl)phenyl]ethen (**66**)

Zur Demethylierung der Methoxyverbindung **86** wurde **86** mit  $\text{BBr}_3$  in Dichlormethan bei  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt (Schema 33). Tetrakis[4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)phenyl]ethen **88** konnte daraufhin als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 92% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) erhalten werden. Die anschließende Alkylierung von **88** mit Dodecylbromid **57** in Dimethylformamid mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte Tetrakis[4-(3',4',5'-tridodecyloxyphenyl)phenyl]ethen **66** in Form eines gelbes Feststoffes mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ). Trotz einer Reaktionsdauer von 72 Stunden konnte **66** nur in einer sehr geringen Ausbeute von 10% erhalten werden. Offenbar wird die Alkylierungsreaktion durch den sterischen Anspruch der langen Dodecylketten und deren Unordnung sowie durch die Notwendigkeit der Zwölfachsubstitution im Substrat stark beeinträchtigt.



### Schema 33

In Tabelle 12 sind die charakteristischen Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) der Tetrabiphenylethenderivate **64** - **66**, **86** und **88** zusammen mit ihren Kopplungsmustern aufgeführt.

**Tabelle 12:** Chemische Verschiebungen von **64** - **66**, **86** und **88** in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (3-H, 5-H) [ppm]	$\delta$ (2-H, 6-H) [ppm]	$\delta$ (2'-H, 6'-H) [ppm]	$\delta$ ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) [ppm]m	$\delta$ ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) [ppm]
<b>64</b>	7.35 (d)	7.15 (d)	6.76 (s)	4.02 (t), 3.98 (t)	0.90 - 0.87 (m)
<b>65</b>	7.35 (d)	7.14 (d)	6.75 (s)	4.01 (t), 3.97 (t)	0.90 - 0.86 (m)
<b>66</b>	7.35 (d)	7.14 (d)	6.75 (s)	4.01 (t), 3.97 (t)	0.90 - 0.86 (m)
<b>86</b>	7.38 (d)	7.19 (d)	6.77 (s)	3.90 (s), 3.87 (s) ( $\text{OCH}_3$ )	
<b>88</b>	7.30 (d)	7.07 (d)	6.59 (s)	OH n.b.	

Das Signal der aromatischen Protonen an C-3 und C-5 spaltet durch Nachbarschaft zu einem *ortho*-ständigen Proton zum Dublett auf und liegt zwischen 7.38 und 7.30 ppm. Das Signal der aromatischen Protonen an C-2 und C-6 zeigt dasselbe Kopplungsmuster und tritt zwischen 7.19 und 7.07 ppm auf. Das von den aromatischen Protonen an C-2' und C-6' gebildete Singulett erscheint zwischen 6.77 und 6.59 ppm. In den Verbindungen **64** - **66** spalten die Signale der direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen durch Nachbarschaft zu je einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf. Das Triplet der zu den Etherfunktionen an C-3' und C-5' gehörigen Methylengruppen liegt zwischen 4.02 und 4.01 ppm, das Triplet der zur Etherfunktion an C-4' gehörigen Methylengruppe tritt zwischen 3.98 und 3.97 ppm auf. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen als Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums. Das Signal der endständigen Methylgruppen erscheint in Form eines Multipletts

zwischen 0.90 und 0.86 ppm. Die Protonen der Methylgruppen in der Methoxyverbindung **86** treten in Form von zwei Singulets bei 3.90 und 3.87 ppm auf. Die Signale der Protonen der Hydroxygruppen in **88** können durch Protonenaustausch im stark protischen Lösungsmittel  $d_4$ -Methanol nicht beobachtet werden.

Die Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) zeigen die in Tabelle 13 aufgeführten charakteristischen Signale.

**Tabelle 13:** Chemische Verschiebungen von **64** - **66**, **86** und **88** in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (C-3', C-5') [ppm]	$\delta$ (C-4) [ppm]	$\delta$ (C=C) [ppm]	$\delta$ (C-1) [ppm]	$\delta$ (C-1') [ppm]	$\delta$ (C-4') [ppm]
<b>64</b>	153.4	142.7	140.2	139.1	138.0	135.8
<b>65</b>	153.4	142.7	140.2	139.1	138.0	135.8
<b>66</b>	153.4	142.7	140.2	139.1	138.0	135.8
<b>86</b>	153.4	142.8	140.2	139.0	137.7	136.4
<b>88</b>	147.2	143.6	141.5	140.6	134.1	133.1

Verbindung	$\delta$ (C-2, C-6) [ppm]	$\delta$ (C-3, C-5) [ppm]	$\delta$ (C-2', C-6') [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>64</b>	131.8	126.1	105.7	73.5, 69.3	14.1
<b>65</b>	131.8	126.1	105.6	73.5, 69.3	14.1
<b>66</b>	131.8	126.2	105.6	73.5, 69.3	14.1
<b>86</b>	131.8	126.3	104.1	60.9, 56.2 (OCH <sub>3</sub> )	
<b>88</b>	132.9	126.6	106.8	—	

Die Signale der direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-3', C-5' und C-4' treten zwischen 153.6 und 147.2 ppm und zwischen 136.4 und 133.1 ppm auf. Zwischen 143.6 und 142.7 ppm liegt das Signal des quartären aromatischen Kohlenstoffatoms C-4. Die übrigen quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-1 und C-1' erscheinen als Signale zwischen 140.6 und 139.0 ppm und zwischen 138.0 und 134.1 ppm. Zwischen 141.5 und 140.2 ppm tritt das Signal für die quartären Kohlenstoffatome der zentralen C=C-Doppelbindung auf. Das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2 und C-6 liegt zwischen 132.9 und 131.8 ppm, das der tertiären Kohlenstoffatome C-3 und C-5 erscheint zwischen 126.6 und 126.1 ppm. Zwischen 106.8 und 104.1 ppm liegt das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C-2' und C-6'. In den Verbindungen **64** - **66** treten die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen bei 73.5 und 69.3 ppm und die Signale der endständigen

Methylgruppen bei 14.1 ppm auf. Die Signale der übrigen Methylengruppen erscheinen zwischen 31.9 und 22.7 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome der Methylgruppen in Verbindung **86** liegen bei 60.9 und 56.2 ppm.

Aufgrund der hohen Molekülmassen der Verbindungen **64** - **66** wurden die Massenspektren unter MALDI-TOF-Bedingungen aufgenommen. Für alle Verbindungen konnten die Molekulationen sowie bei **65** das Natriumaddukt detektiert werden. Im Massenspektrum (EI) der Methoxyverbindung **86** entspricht der Basispeak dem Molekülpeak. Zusätzlich ist die graduelle Abspaltung von Methylgruppen und von Trimethoxybenzolfragmenten zu erkennen. Bei Verbindung **88** entspricht der Basispeak einem Fragment, bei dem eine Hydroxygruppe aus dem Molekül abgespalten wurde. Ausserdem tritt hier eine Fragmentierung des Moleküls durch Bruch der zentralen C=C-Doppelbindung auf.

In den IR-Spektren liegen die Banden für die aliphatischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3024 und 2834  $\text{cm}^{-1}$ . Die aromatischen und aliphatischen C=C-Valenzschwingungen erscheinen als Banden zwischen 1613 und 1497  $\text{cm}^{-1}$ . Neben den Banden für die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1468 und 1342  $\text{cm}^{-1}$  treten zwischen 1320 und 1078  $\text{cm}^{-1}$  starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen auf. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich zwischen 824 und 770  $\text{cm}^{-1}$ . In Verbindung **88** tritt zusätzlich bei 3417  $\text{cm}^{-1}$  die Bande der OH-Valenzschwingungen nicht-assoziiierter Hydroxygruppen auf.

### 3.6.6. Untersuchung der mesogenen Eigenschaften

Die mesogenen Eigenschaften der Tetraphenylethenderivate **64** - **66** wurden mit Hilfe von DSC- und polarisationsmikroskopischen Messungen sowie Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. In den DSC-Messungen wurden zur Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Enthalpien von den Verbindungen **64** - **66** je zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  aufgenommen. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der ersten Aufheizkurven sowie der Abkühlkurven von **64** - **66** zusammengefasst.

In den ersten Aufheizkurven ist nur bei dem Dodecylderivat **66**, das als Feststoff isoliert wurde, bei 49 °C ein Phasenübergang mit hoher Enthalpie zu erkennen. Dieser konnte polarisationsmikroskopisch einem Schmelzen in eine anisotrope flüssige Phase zugeordnet werden. Die Verbindungen **64** und **65** wurden als hochviskose Pasten erhalten, unter dem Mikroskop zeigen diese bereits bei Raumtemperatur anisotrope Eigenschaften. Bei allen Verbindungen tritt in den ersten Aufheizkurven zwischen 61° und 65 °C ein Phasenübergang mit relativ niedriger

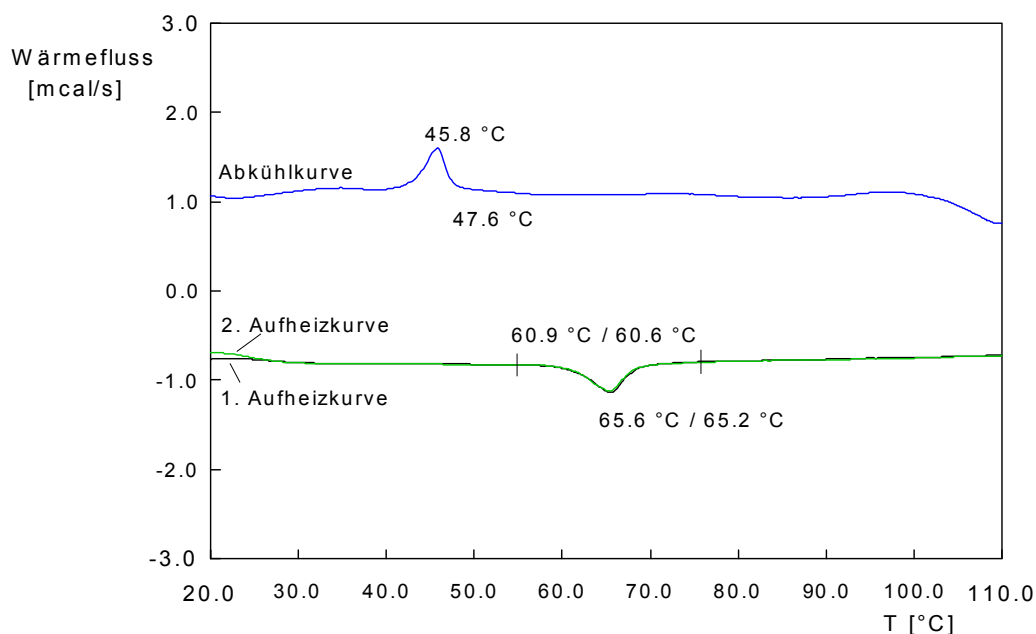
**Tabelle 14:** Ergebnisse der DSC-Messungen der Verbindungen **64** - **66**<sup>a</sup>

Verbindung	K	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	Col <sub>h</sub>	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	I
<b>64</b> <sup>b</sup>	—		•	61 (9.74)	•
	—		•	38 (5.76)	•
<b>65</b> <sup>b</sup>	—		•	61 (8.60)	•
	—		•	48 (8.12)	•
<b>66</b> <sup>b</sup>	•	49 (131)	•	65 (10.5)	•
	—		•	61 (9.65)	•

a) •: Phase wird beobachtet; —: Phase kann nicht beobachtet werden

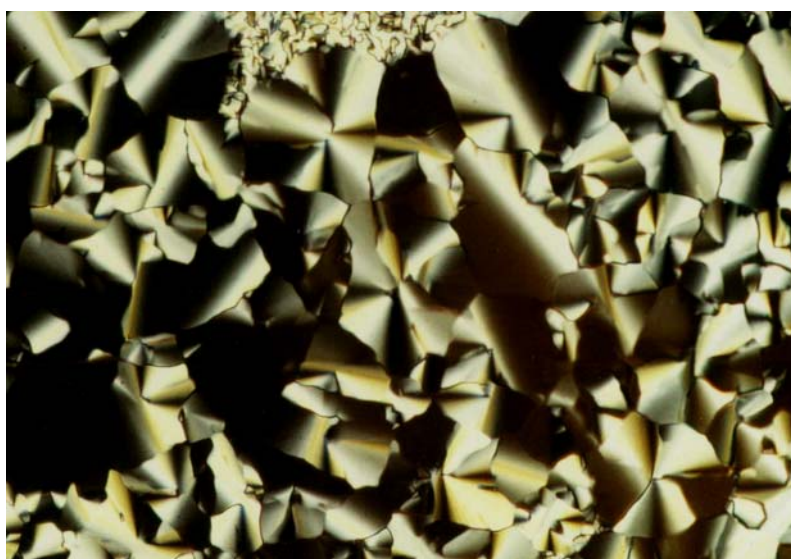
b) obere Zeile: 1. Aufheizkurve; untere Zeile: Abkühlkurve

Enthalpie auf. Dieser ist durch Abkühlen und erneutes Aufwärmen reversibel, er erscheint auch in den Abkühlkurven mit vergleichbaren Enthalpien zwischen 61° und 38 °C sowie in den zweiten Aufheizkurven. In diesen entsprechen die Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien denen der ersten Aufheizkurven. Durch Polarisationsmikroskopie konnte gezeigt werden, dass dieser Phasenübergang dem Klären der Substanzen aus einer Mesophase in die isotrope Schmelze bzw. der Neubildung einer Mesophase entspricht. Bei keiner der Verbindungen ist in den Abkühl- und zweiten Aufheizkurven ein weiterer Phasenübergang zu erkennen, eine Kristallisation der Verbindungen tritt auch bei starkem Abkühlen und beim Aufbewahren bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum nicht ein. Demnach sind die Mesophasen der

**Abbildung 12:** DSC-Kurven der Decylverbindung **65** (Heiz- und Kühlrate 10 K·min<sup>-1</sup>)

Verbindungen **64** - **66** bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt stabil, das Octylderivat **64** und das Decylderivat **65** liegen schon nach der Darstellung in Form von Mesophasen vor. In Abbildung 12 sind die DSC-Kurven von **65** beispielhaft dargestellt.

Unter dem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren entsprechen alle für die Verbindungen **64** - **66** beobachteten Phasenübergänge beim Aufheizen und Abkühlen mit  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  den Ergebnissen der DSC-Messungen. Für alle Derivate wurden nach langsamem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit mit  $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  für columnare Mesophasen typische fächerähnliche Texturen erhalten. Abbildung 13 zeigt als Beispiel die Textur des Decylderivates **65** unter gekreuzten Polarisatoren nach langsamem Abkühlen auf  $49.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

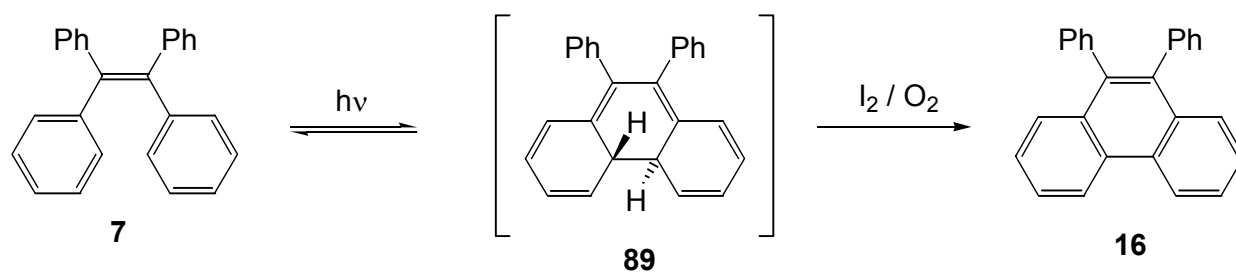


**Abbildung 13:** Textur der Decylverbindung **65** bei  $49.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (Vergrößerung 1:200)

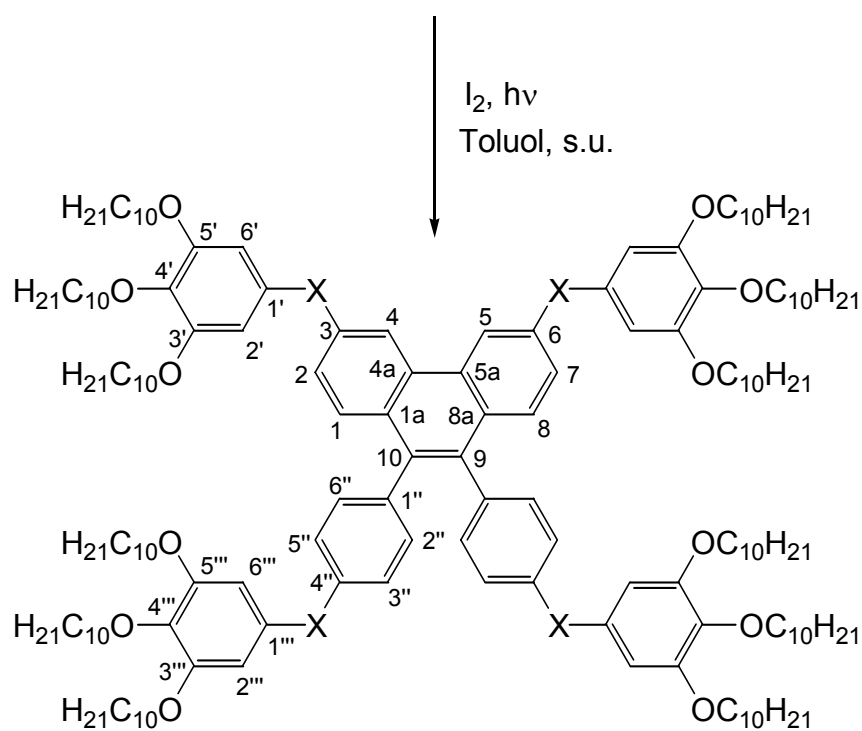
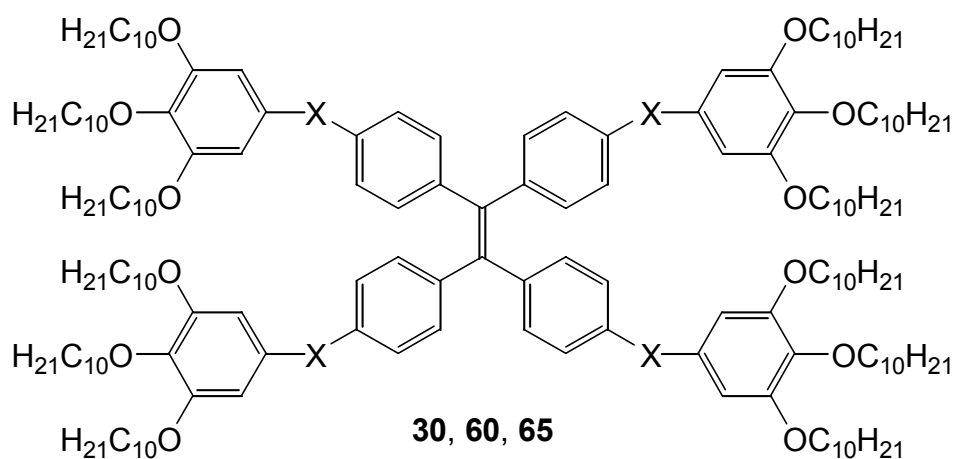
Das Röntgenbeugungsmuster einer nicht-orientierten Probe der Dodecylverbindung **66** konnte auf ein zweidimensionales hexagonales Gitter mit einem Gitterparameter  $a_{\text{hex}} = 3.5 \text{ nm}$  zurückgeführt werden.

### 3.7. Photochemische Schaltung der mesogenen Tetraphenylethenderivate

Bei Bestrahlung in Lösung mit UV-Licht oder Tageslicht geht Tetraphenylethen **7** eine reversible Photocyclisierung unter Bildung von *trans*-4a,4b-Dihydrophenanthren **89** ein (Schema 34). Dieses Zwischenprodukt kann durch Zusatz von Wasserstoffakzeptoren wie Iod oder Sauerstoff abgefangen werden. Hierbei entsteht Phenanthren **16** in guten Ausbeuten.<sup>[37a]</sup>



Schema 34



<b>90:</b> X = O	2 d, 73%
<b>91:</b> X = COO	7 d, 31%
<b>92:</b> X = —	20 d, keine Reaktion

Schema 35

Dementsprechend wurden die Decyltetraphenylethene **30**, **60** und **65** nach einer Vorschrift von Olsen <sup>[37b]</sup> in Gegenwart einer äquimolaren Menge Iod in Toluol durch Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe über mehrere Tage umgesetzt (Schema 35).

Durch die hohe Elektronendichte im Zentralkern konnte das Bestrahlungsprodukt **90** des etherverknüpften Tetraphenylethens **60** bereits nach zwei Tagen in einer Ausbeute von 73% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden. Im Fall der esterverknüpften Verbindung **30** ist die Elektronendichte in der Tetraphenyletheneinheit durch die stark elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppen im Vergleich zu **60** stark herabgesetzt. Phenanthren **91** konnte dementsprechend erst nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen und nur in einer Ausbeute von 31% als gelblicher Feststoff isoliert werden. Der Einfluß der Elektronendichte in der Tetraphenyletheneinheit auf die Photocyclisierungsreaktion konnte dadurch bestätigt werden, dass geringe Mengen von **30** und **60** auf einen Glasträger aufgedampft und über Nacht mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt wurden. Als Oxidationsmittel diente in diesem Fall der Luftsauerstoff. Durch dünnschichtchromatographische Analyse wurde festgestellt, dass die etherverknüpfte Verbindung **60** nahezu vollständig umgesetzt war, während bei dem esterverknüpften Derivat **30** nur ein sehr geringer Umsatz vorlag. Das Photocyclisierungsprodukt des Biphenylderivates **65** konnte trotz einer Bestrahlungsdauer von 20 Tagen nicht erhalten werden. Im Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches war ausschließlich eine Zersetzung von **65** zu erkennen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die direkte Verknüpfung der aromatischen Ringe in Kombination mit der zentralen C=C-Doppelbindung eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über die gesamte Tetrabiphenyletheneinheit vorliegt, so dass die Elektronendichte im Zentralkern für die photochemische Reaktion zu niedrig ist.

In Tabelle 15 sind die charakteristischen Signale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) der Phenanthrenderivate **90** und **91** zusammen mit ihren Kopplungsmustern aufgeführt. Im tieffeldverschobenen Bereich des Spektrums erscheint das Signal für die Protonen in 4- und 5-Position der Phenanthreneinheit durch Nachbarschaft zu einem *meta*-ständigen Proton in Form eines Dubletts bei 8.20 bzw. 8.50 ppm. Das Signal für die Protonen an C-1 und C-8 spaltet durch Nachbarschaft zu einem *ortho*-ständigen Proton ebenfalls zum Dublett auf und liegt bei 7.58 bzw. 7.67 ppm. Die Signale für die Protonen in 2- und 6-Position der Tridecyloxybenzoleinheiten treten in Form von zwei Singulets bei 6.31 und 6.22 ppm im Fall von **90** auf, durch starke Abschirmung durch den Elektronenzug der Carbonylgruppen liegen diese Singulets im Fall von **91** bei 7.48 und 7.43 ppm. Die Nachbarschaft zu einem *ortho*- und einem *meta*-ständigen Proton führt für das Signal der Protonen an C-2 und C-7 zu einer Aufspaltung in ein doppeltes Dublett, es erscheint bei 7.18 bzw. 7.38 ppm. Die aromatischen Protonen an den *para*-disubstituierten Benzoleinheiten bilden durch Nachbarschaft zu je einem *ortho*-ständigen Proton



**Tabelle 15:** Chemische Verschiebungen von **90** und **91** in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (4-H, 5-H) [ppm]	$\delta$ (1-H, 8-H) [ppm]	$\delta$ (2/6'-H, 2/6'''-H) [ppm]	$\delta$ (2-H, 7-H) [ppm]
<b>90</b>	8.20 (d)	7.58 (d)	6.31 (s), 6.22 (s)	7.18 (dd)
<b>91</b>	8.51 (d)	7.67 (d)	7.48 (s), 7.43 (s)	7.38 (dd)

Verbindung	$\delta$ (2''-H, 6''-H) [ppm]	$\delta$ (3''-H, 5''-H) [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>90</b>	7.09 (d)	6.88 (d)	3.86 - 3.85 (m)	0.90 - 0.85 (m)
<b>91</b>	7.29 (d)	7.18 (d)	4.09 - 4.05 (m)	0.91 - 0.86 (m)

Signale in Form von Dubletts bei 7.09 und 6.88 ppm bzw. 7.29 und 7.18 ppm. Die Signale für die direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen spalten durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf, jedoch liegen bei **90** und **91** Methylengruppen unterschiedlicher Umgebung vor, so dass sich die auftretenden Triplets überlagern und als Multiplett zwischen 4.09 und 3.85 ppm erscheinen. Zwischen 0.91 und 0.85 ppm liegt das als Multiplett erscheinende Signal der Protonen der endständigen Methylgruppen der Etherfunktionen. Alle übrigen Methylengruppen zeigen Signale in Form von Multiplikts im aliphatischen Teil des Spektrums.

Die Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) zeigen die in Tabelle 16 aufgeführten charakteristischen Signale. Bei Verbindung **91** liegen die Signale für die quartären Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen bei 165.3 und 165.0 ppm. Bei beiden Verbindungen erscheinen die Signale der quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-3, C-6 und C-4'' bei 156.2 und 156.0 ppm bzw. 149.8 ppm. Die Kohlenstoffatome in 3- und 5-Position der Tridecyloxybenzoleinheiten bilden Signale bei 153.8 und 153.7 ppm bzw. 153.0 ppm. Bei 152.7 und 152.6 ppm bzw. bei 123.8 und 123.7 ppm liegen die Signale der Kohlenstoffatome in 1-Position der Tridecyloxybenzoleinheiten. Die Signale der quartären aromatischen Kohlenstoffatome C-9, C-10 und C-1'' treten bei 135.4 und 134.1 ppm bzw. 136.7 und 136.0 ppm auf, bei 134.5 und 134.4 ppm bzw. bei 143.1 und 143.0 ppm erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome in 4-Position der Tridecyloxybenzoleinheiten. Die Signale der quartären aromatischen Brückenkopf-atome der Phenanthreneinheit liegen bei 131.0 und 128.3 ppm bzw. 130.8 und 130.1 ppm. Die übrigen quartären Kohlenstoffatome der Phenanthreneinheit bilden Signale bei 129.5 und 118.9 ppm bzw. 129.5 und 121.8 ppm. Bei Verbindung **91** tritt zusätzlich ein Signal für C-4 und C-5 bei 114.5 ppm auf. Die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome der *para*-disubstituierten Benzoleinheiten liegen bei 132.3 und 117.6 ppm bzw. 132.0 und 121.3 ppm.

**Tabelle 16:** Chemische Verschiebungen von **90** und **91** in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (C-3, C-6, C-4'') [ppm]	$\delta$ (C-3/5', C-3/5'') [ppm]	$\delta$ (C-1', C-1'') [ppm]	$\delta$ (C-9, C-10, C-1'') [ppm]
<b>90</b>	156.2, 156.0	153.8, 153.7	152.7, 152.6	135.4, 134.1
<b>91</b>	149.8	153.0	123.8, 123.7	136.7, 136.0

Verbindung	$\delta$ (C-4', C-4'') [ppm]	$\delta$ (C-2'', C-6'') [ppm]	$\delta$ (C-1a, C-4a, C-8a, C-9a) [ppm]	$\delta$ (C-1, C-8) [ppm]
<b>90</b>	134.5, 134.4	132.3	131.0, 128.3	129.5
<b>91</b>	143.1, 143.0	132.0	130.8, 130.1	129.5

Verbindung	$\delta$ (C-2, C-7) [ppm]	$\delta$ (C-3'', C-5'') [ppm]	$\delta$ (C-2/6', C-2/6'') [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>90</b>	118.9	117.6	98.0	73.6, 69.1	14.1
<b>91</b>	121.8	121.3	108.6, 108.5	73.6, 69.4	14.1

Bei 98.0 ppm bzw. 108.6 und 108.5 ppm erscheinen die Signale für die tertiären Kohlenstoffatome der Tridecyloxybenzoleinheiten. Die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen treten zwischen 73.6 und 69.1 ppm und die Signale der endständigen Methylgruppen bei 14.1 ppm auf. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen zwischen 31.9 und 22.7 ppm.

Aufgrund der hohen Molekülmassen der Verbindungen **90** und **91** wurden die Massenspektren unter MALDI-TOF-Bedingungen aufgenommen. Für **90** konnte das Molekülion sowie das Natriumaddukt detektiert werden. Im Fall von **91** wurde nur das Natriumaddukt des Molekülions beobachtet.

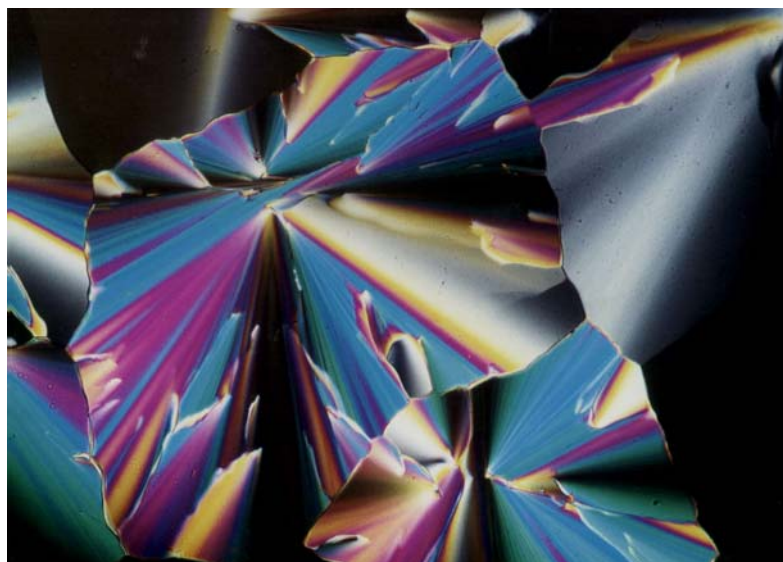
In den IR-Spektren liegen die Banden für die aliphatischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 2957 und 2853  $\text{cm}^{-1}$ . Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen erscheinen als Banden zwischen 1595 und 1494  $\text{cm}^{-1}$ . Neben den Banden für die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1469 und 1385  $\text{cm}^{-1}$  treten zwischen 1336 und 1068  $\text{cm}^{-1}$  starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen auf. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich zwischen 1018 und 722  $\text{cm}^{-1}$ . In Verbindung **91** tritt zusätzlich bei 1732  $\text{cm}^{-1}$  die starke Bande der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen auf.

### 3.7.1. Untersuchung der mesogenen Eigenschaften

In DSC-Messungen wurden zur Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Enthalpien von den Verbindungen **90** und **91** je zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  aufgenommen. Zur genaueren Analyse der Phasenübergänge wurden polarisationsmikroskopische Messungen durchgeführt.

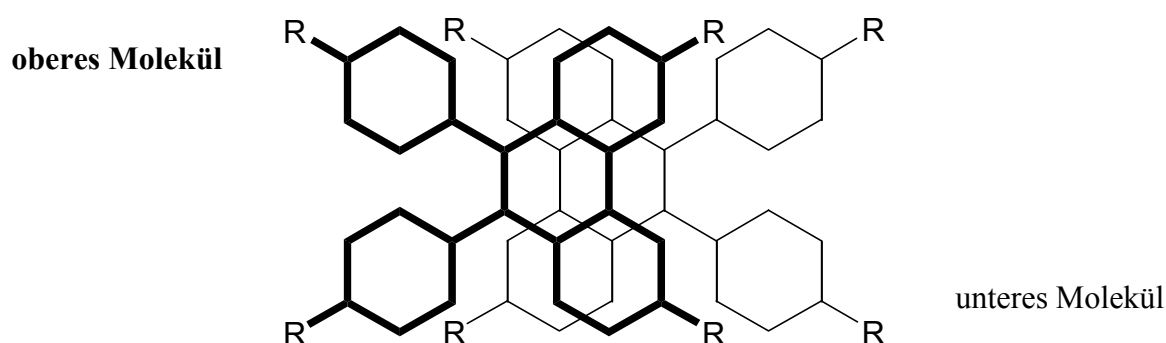
Bei der etherverknüpften Verbindung **90** ist in der ersten Aufheizkurve ein Phasenübergang bei  $49 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $84.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu erkennen. In der Abkühlkurve tritt kein Phasenübergang auf. In der zweiten Aufheizkurve wird wiederum bei  $47 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Phasenübergang mit  $61.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  detektiert, der dem in der ersten Aufheizkurve entspricht. Unter dem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren ist beim Aufheizen mit  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  bei  $49.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Schmelzen von kristallinem **90** in die isotrope flüssige Phase zu beobachten. Bei anschließendem Abkühlen mit  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  bildet **90** bei  $18.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$  eine nicht scherbare anisotrope Phase aus, die damit der kristallinen Phase entspricht. Bei erneutem Aufheizen schmilzt **90** bei  $49.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Demnach kann der in den Aufheizkurven der DSC-Messungen detektierte Phasenübergang dem Schmelzen von **90** in die isotrope flüssige Phase zugeordnet und mesogene Eigenschaften von **90** ausgeschlossen werden.

In der ersten Aufheizkurve der esterverknüpften Verbindung **91** werden zwei Phasenübergänge bei  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $1.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und bei  $121 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $26.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  beobachtet. Beide Phasenübergänge sind reversibel, in der Abkühlkurve liegen sie bei  $119 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $24.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und bei  $101 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $0.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . In der zweiten Aufheizkurve treten sie bei  $106 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $2.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und bei  $121 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $25.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  auf. Polarisationmikroskopisch konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem um  $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$  auftretenden Phasenübergang um ein Schmelzen der kristallinen Verbindung in eine anisotrope flüssige Phase bzw. um eine Kristallisation der Mesophase handelt. Der um  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  auftretende Phasenübergang entspricht einem Klären der Mesophase in die isotrope Schmelze bzw. der Neubildung der Mesophase aus der isotropen Schmelze. Die beim Aufheizen und Abkühlen mit  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  unter dem Mikroskop beobachteten Phasenübergangstemperaturen entsprachen dabei den in den DSC-Messungen ermittelten Werten. Durch langsames Abkühlen der isotropen Flüssigkeit mit  $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  konnten für **91** unter dem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren wiederum die für columnare Mesophasen typischen fächerähnlichen Texturen erhalten werden. Abbildung 14 zeigt die Textur von **91** nach langsamem Abkühlen auf  $116 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Abbildung 14:** Textur des Decylphenanthrens **91** bei 116 °C (Vergrößerung 1:200)

In Röntgenbeugungsexperimenten wurde je ein Reflex erster und zweiter Ordnung beobachtet. Diese Reflexe konnten einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter mit einem Gitterparameter  $a_{\text{hex}} = 4.96 \text{ nm}$  zugeordnet werden. Das Vorliegen einer diffusen Streuung im Kleinwinkelbereich wird durch die isotrope flüssige Phase verursacht und deutet auf eine kinetische Hinderung der Mesophasenbildung hin. Der im Vergleich zu den Tetraphenylethenderivaten höhere Gitterparameter von **91** ist dadurch zu erklären, dass benachbarte Moleküle um  $180^\circ$  gegeneinander gedreht sein müssen, um eine optimale Anordnung der langkettigen Alkylgruppen in der Mesophase zu gewährleisten und eine maximale Überlappung zwischen den Phenanthreneinheiten zu erreichen (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Mögliche Anordnung des Phenanthrenderivates **91** in der hexagonal columnaren Mesophase

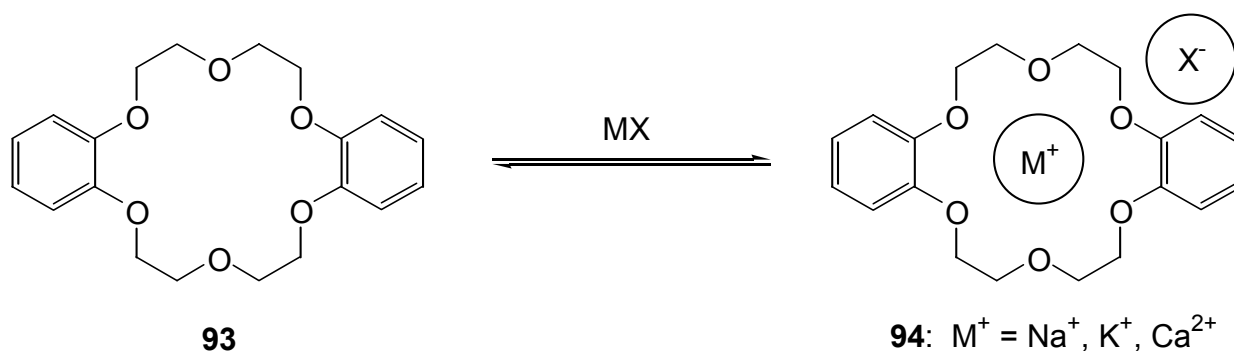
### 3.8. Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass Tetraphenylethen **7** als Zentralkern für columnare Flüssigkristalle geeignet ist. Es wurden drei Serien von Verbindungen dargestellt, die hexagonal columnare Mesophasen ausbilden, wobei eine geringe Modifikation der Struktur zu interessanten Änderungen des Phasenverhaltens führte. Die esterverknüpften Derivate **27 - 31** bilden langsam kristallisierende Mesophasen zwischen 40° und 60 °C aus. Bei den etherverknüpften Verbindungen **60 - 62** liegt monotropes Phasenverhalten vor. Die ebenfalls langsam kristallisierenden Mesophasen können erst nach Aufschmelzen der kristallinen Substanzen und nur durch Abkühlung der isotropen Schmelze auf Raumtemperatur und darunter erhalten werden. Die Biphenylderivate **64** und **65** wurden bereits bei der Darstellung in Form von Mesophasen erhalten, die bei Raumtemperatur stabil sind. Die Derivate **64 - 66** zeigen Klärpunkte zwischen 61° und 65 °C. Eine photochemische Schaltung war bei den ether- und esterverknüpften Verbindungen **30** und **60** möglich, im Fall des Biphenylderivates **65** trat Zersetzung auf. Das durch die Photocyclisierung von **60** entstandene Phenanthrenderivat **90** zeigt keine mesogenen Eigenschaften, das Cyclisierungsprodukt **91** der esterverknüpften Verbindung **30** bildet dagegen ebenfalls eine hexagonal columnare Mesophase zwischen 105° und 121 °C aus. Damit konnte gezeigt werden, dass auch 9,10-Diphenylphenanthrene als Zentralkern für columnare Flüssigkristalle geeignet sind.

## 4. Kronenether als schaltbare Strukturelemente columnarer Mesogene

### 4.1. Einführung

Die Verbindungsklasse der cyclischen Polyether wurde erstmals umfassend 1967 von *Pedersen* beschrieben.<sup>[27]</sup> Er gab diesen Verbindungen den Namen Kronenether und führte für sie eine vereinfachte Nomenklatur ein, z.B. Dibenzo-18-krone-6 für 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dien **93** (Schema 36). Weiterhin stellte *Pedersen* fest, dass Kronenether stabile Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen bilden können. Diese Komplexe entstehen durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem Metallkation und den partiell negativ geladenen Sauerstoffatomen im Polyether-Ring und sind umso stabiler, je genauer der Durchmesser des Kations mit der Größe des vom Makrocyclus gebildeten Ringes („Krone“) übereinstimmt.

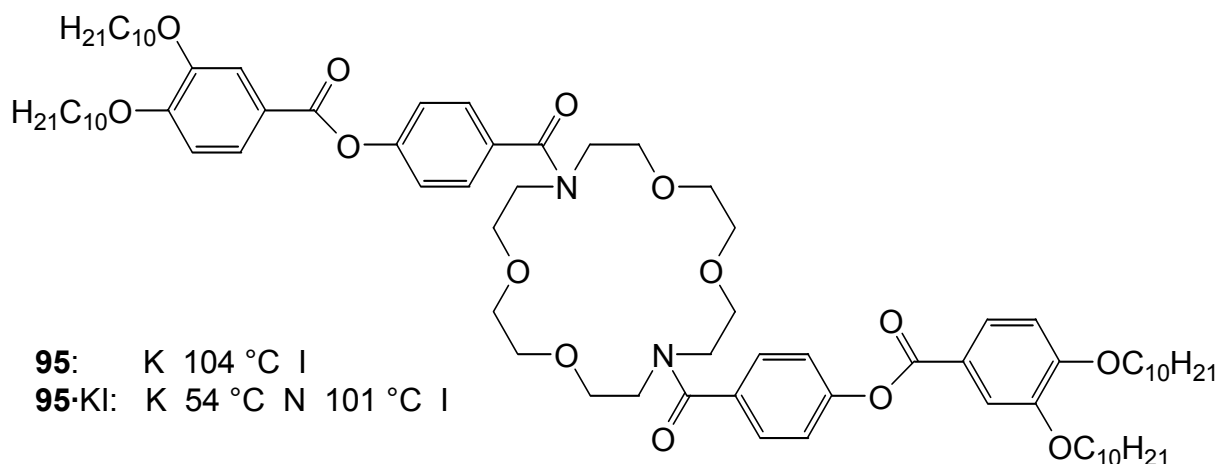


**Schema 36**

Die Dekomplexierung von **94** kann durch Behandlung mit einem sehr polaren Lösungsmittel wie Wasser, welches das Metallsalz aus dem Komplex herauslöst, geschehen.<sup>[27]</sup> Außerdem kann durch Zugabe eines Liganden, der das entsprechende Metallkation stärker binden kann als der ursprüngliche Ligand, eine Dekomplexierung erfolgen.<sup>[63]</sup> Somit besteht die Möglichkeit der reversiblen Schaltung eines Moleküls, das eine Kronenethereinheit enthält, durch Komplexierung mit Metallkationen bzw. deren Dekomplexierung.

Im Zusammenhang mit Flüssigkristallen ist von besonderem Interesse, dass durch Komplexierung eines Kronenethers dessen Konformation unter Beibehaltung von Bindungslängen und -winkeln signifikant modifiziert wird. Im Fall eines Kronenethers, der sechs Sauerstoffatome enthält, sind diese im Komplex annähernd coplanar um das Kation angeordnet, so dass die Freiheitsgrade der Kronenetherfunktion stark eingeschränkt werden und eine erheblich starrere Molekülkonformation entsteht.<sup>[27,64]</sup> Dies kann dazu führen, dass in einem mesogenen Kronenetherderivat die vom Molekül gebildeten Mesophasen stabilisiert werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Induzierung von Mesophasen in einem Kronenetherderivat durch

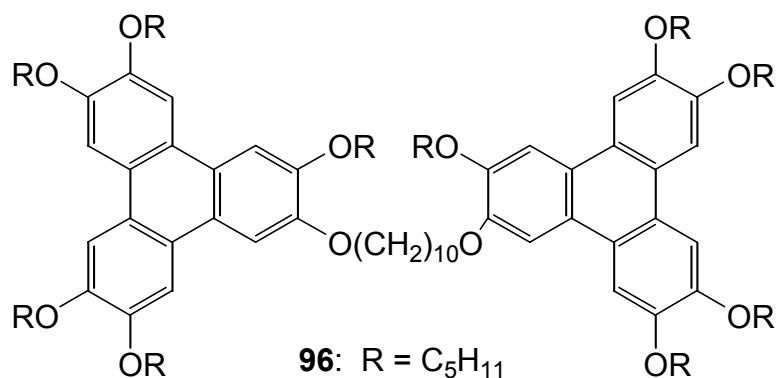
dessen Komplexierung. Dies konnte von *Goodby* nachgewiesen werden.<sup>[65]</sup> Die unkomplexierte Verbindung **95** zeigt nur einen isotropen Schmelzvorgang bei 104 °C, deren Kaliumiodid-Komplex bildet dagegen eine nematische Phase bei 54 °C und zeigt einen Klärpunkt von 101 °C (Schema 37).



**Schema 37**

Neben dem oben genannten Beispiel sind in der Literatur nur wenige mesogene Kronenetherderivate beschrieben worden.<sup>[66]</sup> Diese Verbindungen gehören fast ausschließlich der Gruppe der calamitischen Flüssigkristalle an. Diskotische Kronenetherderivate, die columnare Mesophasen bilden, sind bisher nur in sehr geringer Anzahl bekannt. Gerade derartige Verbindungen sind jedoch von besonderem Interesse, da bei geeigneter Molekülkonfiguration die Ausbildung von Ionenkanälen ermöglicht wird, indem sich die Kronenethereinheiten in der Mesophase übereinander stapeln.<sup>[67]</sup> Ein ähnlicher Effekt wurde von *Lehn* im Zusammenhang mit makrocyclischen Polyamin-Derivaten beschrieben, der für derartige columnare flüssigkristalline Phasen den Begriff „tubulare Mesophasen“ prägte.<sup>[68]</sup>

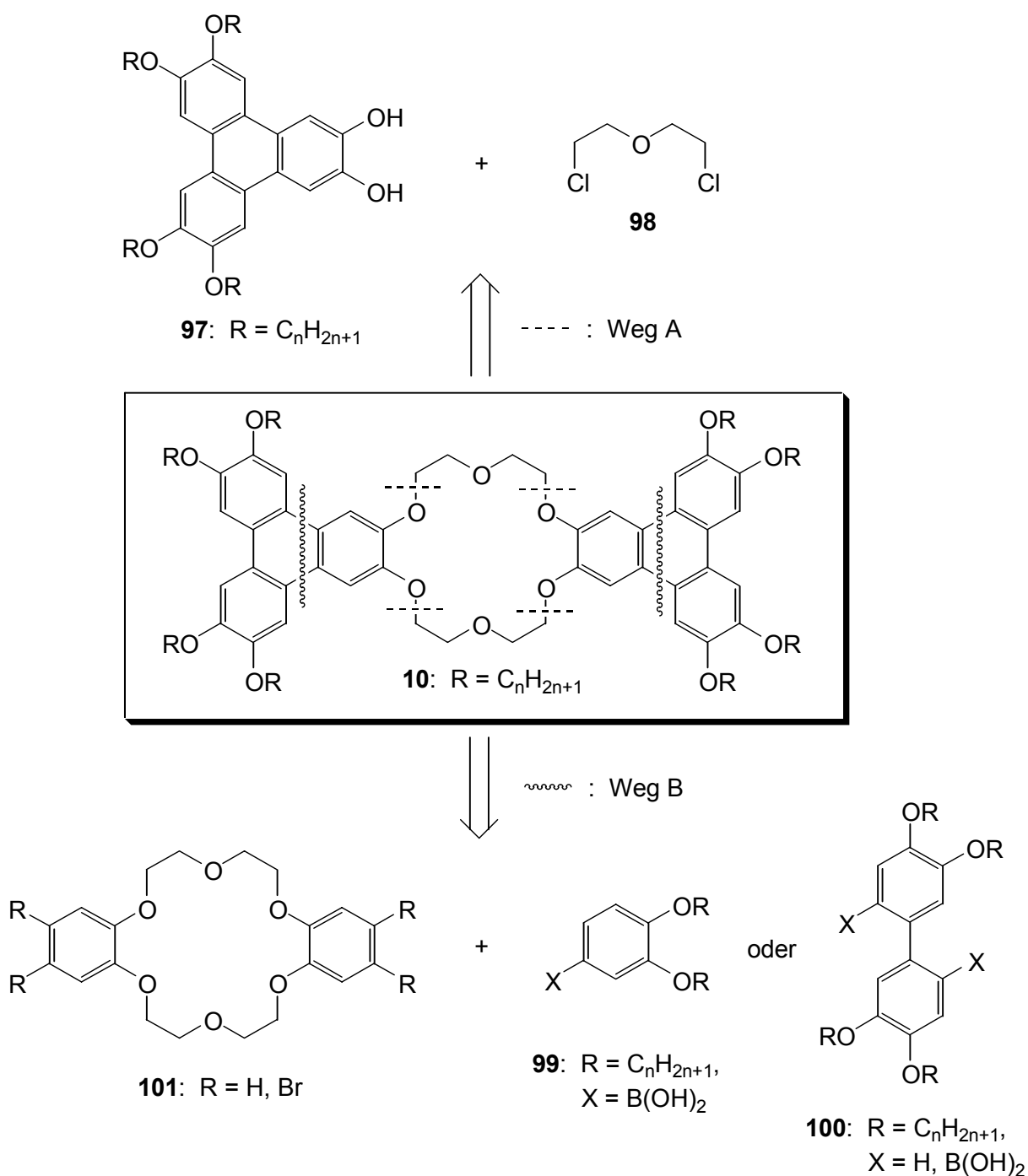
Zum Design eines solchen diskotischen Kronenetherderivates ist der Einbau eines oder mehrerer mesogener Struktureinheiten in das Molekül notwendig. Hexaalkyloxysubstituierte Triphenylene



**Schema 38**

sind die am längsten bekannten Vertreter der columnaren Mesogene. Seit ihrer Entdeckung<sup>[28]</sup> wurden zahlreiche mesogene Triphenylenderivate dargestellt, darunter auch sogenannte diskotische Dimere („discotic twins“) wie Verbindung **96**, in denen zwei Triphenyleneinheiten über einen Spacer verknüpft sind (Schema 38).<sup>[69,40a,70]</sup>

Ziel dieses Teils der Arbeit war es daher, ein diskotisches Dimer **10** darzustellen, in dem zwei mit je vier langen Alkylketten substituierte Triphenyleneinheiten über eine Kronenethereinheit als Spacer miteinander verknüpft sind (Schema 39), und **10** daraufhin im Hinblick auf dessen



Schema 39

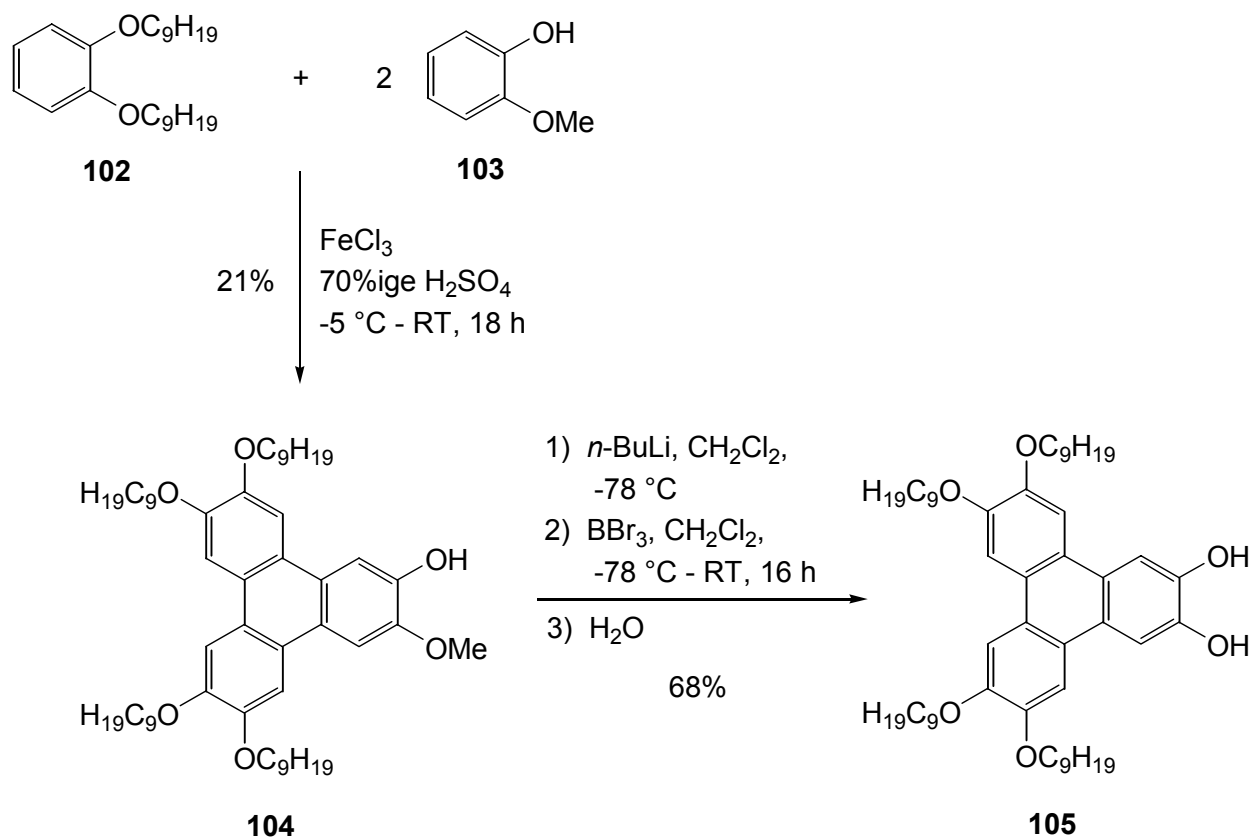


mesogene Eigenschaften und Schaltbarkeit zu untersuchen. Eine retrosynthetische Analyse zeigt, dass es zwei verschiedene Wege zur Darstellung von **10** gibt (Schema 39). Zum einen können zuerst die Triphenyleneinheiten in Form des Dihydroxyderivates **97** dargestellt werden. Im Anschluss daran wird durch Veretherung mit Bis(2-chlorethyl)ether **98** die Kronenethereinheit unter Bildung von **10** aufgebaut (Weg A). Zum anderen kann die Darstellung der Triphenyleneinheiten durch Kupplung eines geeigneten Substrates **99** bzw. **100** an ein vorher gebildetes Dibenzo-18-krone-6-Derivat **101** erfolgen (Weg B).

## 4.2. Versuche zur Darstellung des Kronenetherderivates (**10**) nach Weg A

### 4.2.1. Erster Syntheseversuch von (**10**)

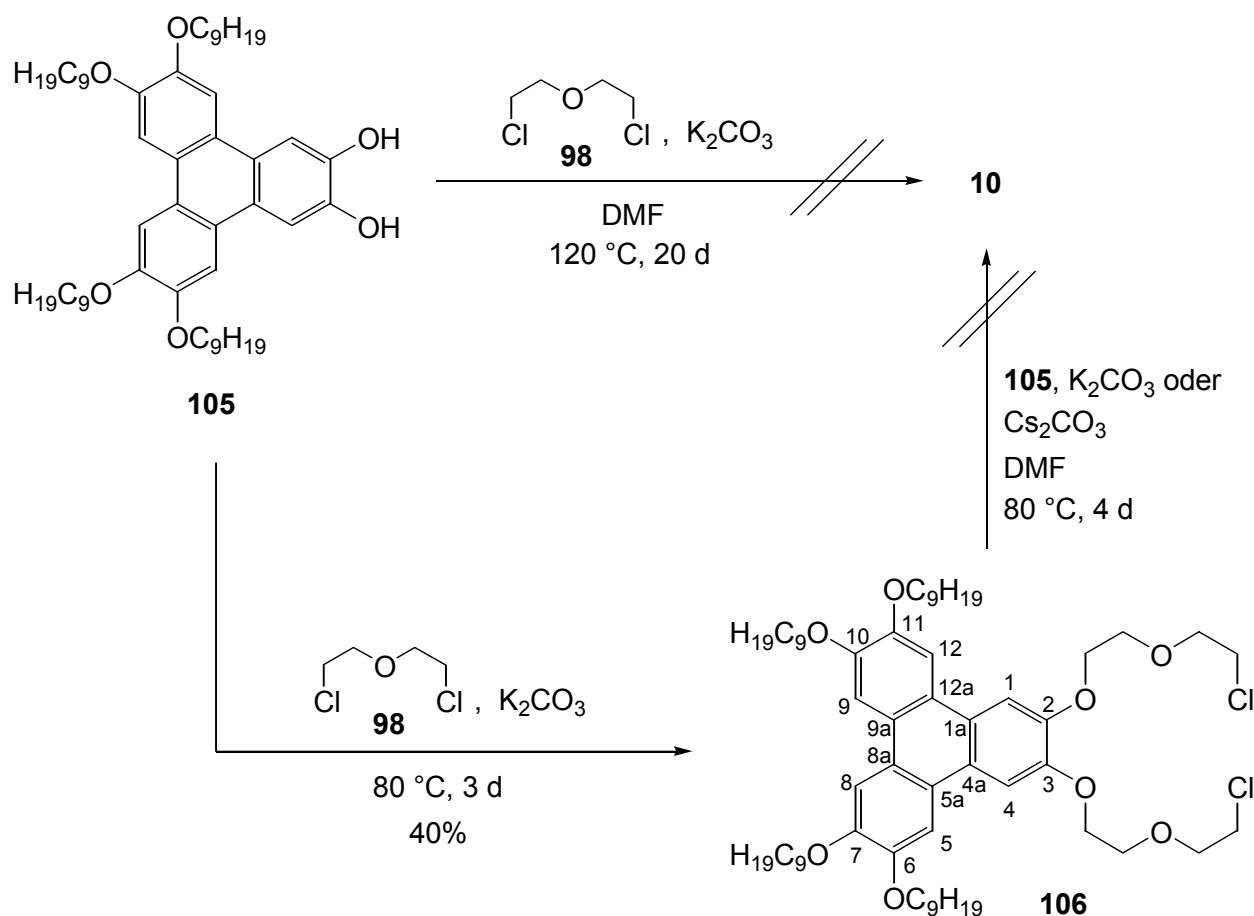
Nach einer Vorschrift von *Schulte* <sup>[40a,71]</sup> wurde zunächst eine oxidative Kupplung von 1,2-Dinonyloxybenzol **102** mit 2-Methoxyphenol (Guajacol, **103**) durch Umsetzung mit wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> in 70%iger Schwefelsäure durchgeführt (Schema 40). Hierbei lassen sich durch Verwendung von zwei Äquivalenten Guajacol **103** die besten Ausbeuten erzielen. 2-Hydroxy-3-methoxy-6,7,10,11-tetranonyltriphenylen **104** konnte in einer Ausbeute von 21% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als leicht violetter Feststoff erhalten werden.



Schema 40

Die Demethylierung von **104** erfolgte durch Deprotonierung der Hydroxyfunktion mit *n*-Butyllithium in Dichlormethan bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und anschließende Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$  bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Deprotonierung bewirkt eine Koordination von  $\text{BBr}_3$  an diese Position, so dass ausschließlich die Methoxygruppe abgespalten wird und die Nonyloxygruppen erhalten bleiben. Eine wässrige Aufarbeitung lieferte 2,3-Dihydroxy-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen **105** als leicht grauen Feststoff in einer Ausbeute von 68% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ).

Zur Darstellung des Kronenetherderivates **10** wurde als nächstes versucht, das Dihydroxytriphenylen **105** direkt mit Bis(2-chlorethyl)ether **98** in Dimethylformamid bei  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base zu verethern (Schema 41). Zur Unterdrückung der als Nebenreaktion möglichen Oligomerisierung wurde die Reaktion unter hoher Verdünnung (0.02 M) durchgeführt. Selbst nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen konnte jedoch kein signifikanter Umsatz von **105** festgestellt werden. Auch eine Erhöhung der Eduktkonzentration auf 0.1 M und eine Verlängerung der Reaktionszeit auf insgesamt 20 Tage führte weder zu einer Produktbildung noch zu einem verstärkten Umsatz des Dihydroxytriphenylens **105**.



Schema 41

Da die direkte Bildung von **10** aus **105** nicht möglich war, wurde ein zweistufiger Syntheseweg beschrieben. Durch Verwendung von Bis(chlorethyl)ether **98** als Lösungsmittel in der Ver-

etherung konnte **105** mit **98** bei 80 °C unter Verwendung von  $K_2CO_3$  als Base umgesetzt werden, wobei 2,3-Bis[2-(2-chlorethoxy)ethoxy]-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen **106** in einer Ausbeute von 40% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1H$ -NMR) als gelblicher Feststoff erhalten wurde (Schema 41).

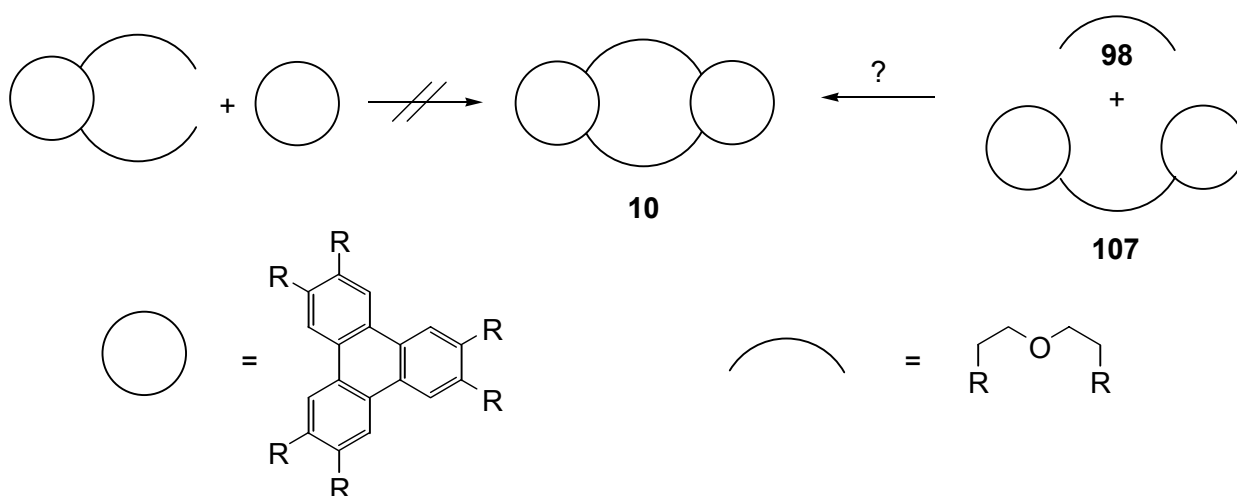
Im  $^1H$ -NMR-Spektrum (400 MHz) erscheinen die Signale der aromatischen Protonen in Form von drei Singulets bei 7.90, 7.83 und 7.82 ppm. Die Signale aller direkt an Sauerstoff- oder Chloratome gebundenen Methylengruppen spalten durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplett auf. Durch das Vorliegen von Methylengruppen unterschiedlicher Umgebung in den Nonyloxyeinheiten überlagern sich die entsprechenden Triplets und erscheinen in Form eines Multipletts zwischen 4.24 und 4.20 ppm. Die Triplets der Methylengruppen in den Polyether-Substituenten treten bei 4.41, 4.00, 3.91 und 3.70 ppm auf. Bei 0.91 - 0.87 ppm ist das Signal der endständigen Methylgruppen der Nonyloxyfunktionen als Multiplett zu sehen. Die übrigen Methylengruppen erscheinen als Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums. Im Breitband-entkoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (100 MHz) lassen sich im tieffeldverschobenen Bereich drei Gebiete unterscheiden. Die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 149.1 und 148.4 ppm. Zwischen 124.2 und 123.4 ppm befinden sich die Signale für die quartären aromatischen Kohlenstoffatome des zentralen Ringes. Die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome treten zwischen 108.5 und 107.2 ppm auf. Zwischen 71.6 und 69.3 ppm liegen die Signale der direkt an Sauerstoffatome gebundenen Methylengruppen. Das Signal der direkt an das Chlor gebundenen Methylengruppen tritt bei 42.8 ppm auf. Bei 14.1 ppm liegt das Signal der endständigen Methylgruppen der Nonyloxyfunktionen. Die übrigen Methylengruppen erscheinen im aliphatischen Bereich des Spektrums zwischen 31.9 und 22.7 ppm. Im Massenspektrum (EI) entspricht der Basispeak dem Molekülpeak. Weiterhin ist die graduelle Abspaltung der langkettigen Alkylreste der Nonyloxyfunktionen und die graduelle Fragmentierung der Polyetherfunktionen zu erkennen. Im IR-Spektrum treten neben den Banden der aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 2954 und 2851  $cm^{-1}$  die Valenzschwingungsbanden der aromatischen Bindungen bei 1618 und 1519  $cm^{-1}$  sowie die Banden für die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1467 und 1389  $cm^{-1}$  auf. Zwischen 1264 und 1124  $cm^{-1}$  erscheinen starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich zwischen 1072 und 838  $cm^{-1}$ .

Verbindung **106** wurde im Anschluss mit Dihydroxytriphenylen **105** in Dimethylformamid bei 80 °C unter Verwendung von  $K_2CO_3$  als Base umgesetzt (Schema 41). Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen war im Dünnschichtchromatogramm ein nahezu vollständiger Umsatz von **106** und **105** unter Bildung eines Gemisches aus nicht isolierbaren Produkten mit sehr niedrigen  $R_F$ -Werten zu erkennen. Zur Vermeidung einer Oligomerisierung der Edukte wurde zunächst die Konzentration der Reaktionslösung von 0.03 M auf 0.01 M und schließlich auf 5.0 mM

erniedrigt. Hierdurch blieb das Ergebnis der Reaktion jedoch unverändert. Neben der Oligomerisierung ist die mögliche Komplexierung des Produktes mit Kaliumionen aus der Base während der Reaktion eine weitere Erklärung für die Bildung eines nicht trennbaren Produktgemisches. Daher wurde die Reaktion ein weiteres Mal unter Verwendung von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base durchgeführt, da das Cäsiumkation aufgrund seiner Größe von Dibenzo-18-krone-6-Derivaten nur schlecht komplexiert werden kann. Auch dies führte jedoch zu keiner Änderung des Reaktionsverlaufes, so dass angenommen werden muss, dass die Edukte unter den für die Veretherung notwendigen Reaktionsbedingungen nur oligomerisieren oder sich zersetzen.

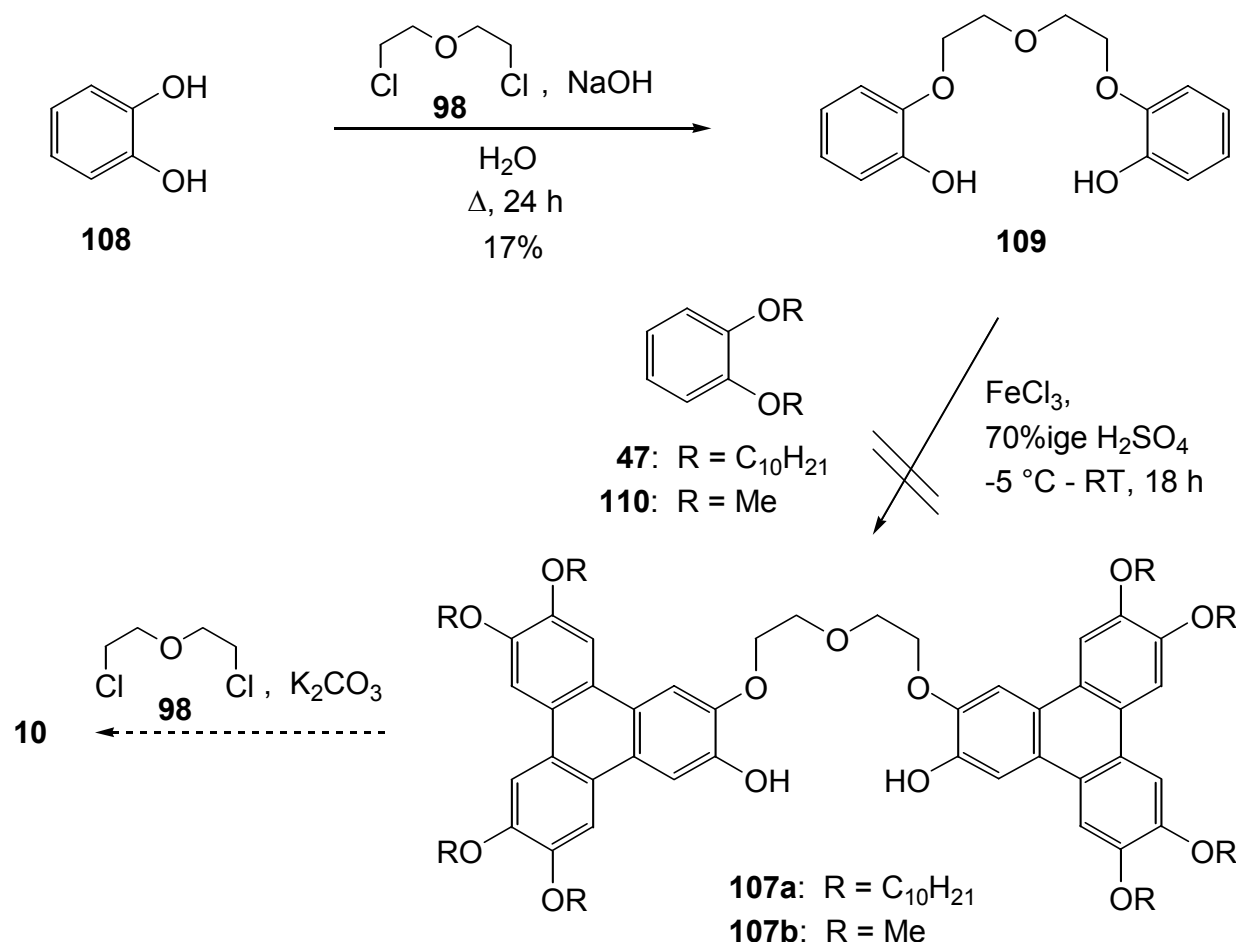
#### 4.2.2. Zweiter Syntheserversuch von (10)

Da die Verknüpfung von zwei Triphenyleneinheiten nach vorausgehender Veretherung einer Komponente mit zwei Dietherfunktionen nicht erfolgreich war, wurde in einer leichten Abwandlung von Weg A untersucht, ob die Darstellung einer Komponente **107**, in der zwei Triphenyleneinheiten über eine Dietherbrücke verknüpft sind, möglich ist (Schema 42). Anschließend könnte diese Komponente mit Bis(2-chlorethyl)ether **98** unter Bildung von **10** umgesetzt werden.



**Schema 42**

Da anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1. nicht zu erwarten war, dass sich **107** durch Veretherung eines Überschusses des Dihydroxytriphenylens **105** mit **98** darstellen lässt, wurde zur Synthese von **107** ein alternativer Weg beschrieben (Schema 43). Hierbei wurde zunächst 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin, **108**) mit einem halben Äquivalent **98** unter Verwendung von NaOH als Base in Wasser unter Rückfluss umgesetzt, woraufhin Bis[2-(2-hydroxyphenoxy)-ethyl]ether **109** in einer Ausbeute von 17% und mit einer Reinheit von 98% (laut GC) in Form von farblosen Kristallen erhalten wurde.



Schema 43

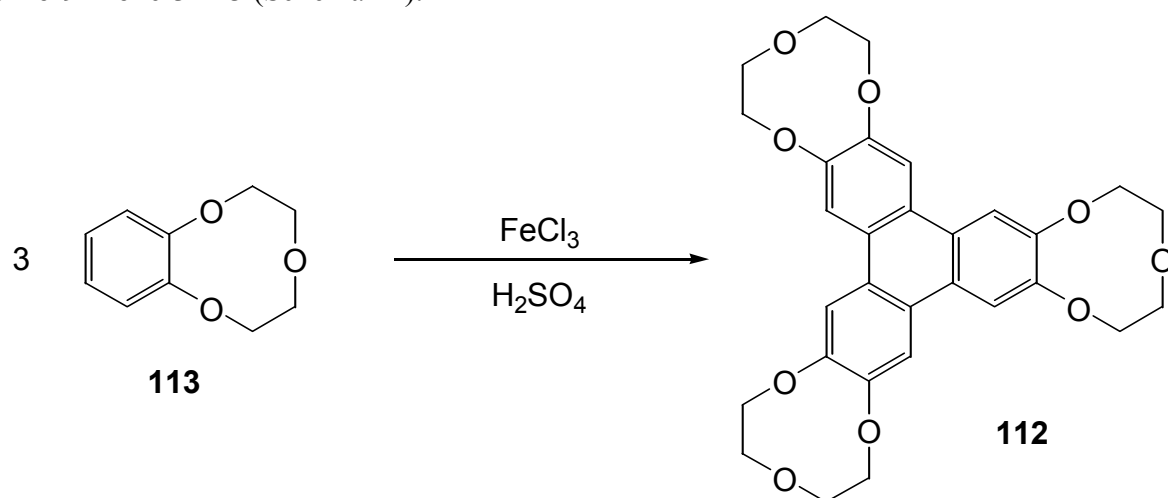
Anschließend wurde **109** nach der Vorschrift von Schulte<sup>[40a,71]</sup> mit 1,2-Didecyloxybenzol **47** und FeCl<sub>3</sub> in 70%iger Schwefelsäure umgesetzt. Bei dieser Reaktion konnte jedoch anstelle des gewünschten Produktes **107a** nur zu 19% das symmetrische Kupplungsprodukt von **47**, Hexadecyloxytriphenylen, isoliert werden. Zur Herabsetzung des sterischen Anspruches des 1,2-Dialkyloxybenzols und zur Erhöhung dessen Löslichkeit wurde die Reaktion ein weiteres Mal mit 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol, **110**) durchgeführt. Auch hier war keine Produktbildung zu beobachten. Es konnten nur die Edukte isoliert werden. Aus diesem Grund wurde der hier beschriebene Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

#### 4.3. Versuche zur Darstellung des Kronenetherderivates (**10**) nach Weg B

##### 4.3.1. Dritter Syntheserversuch von (**10**)

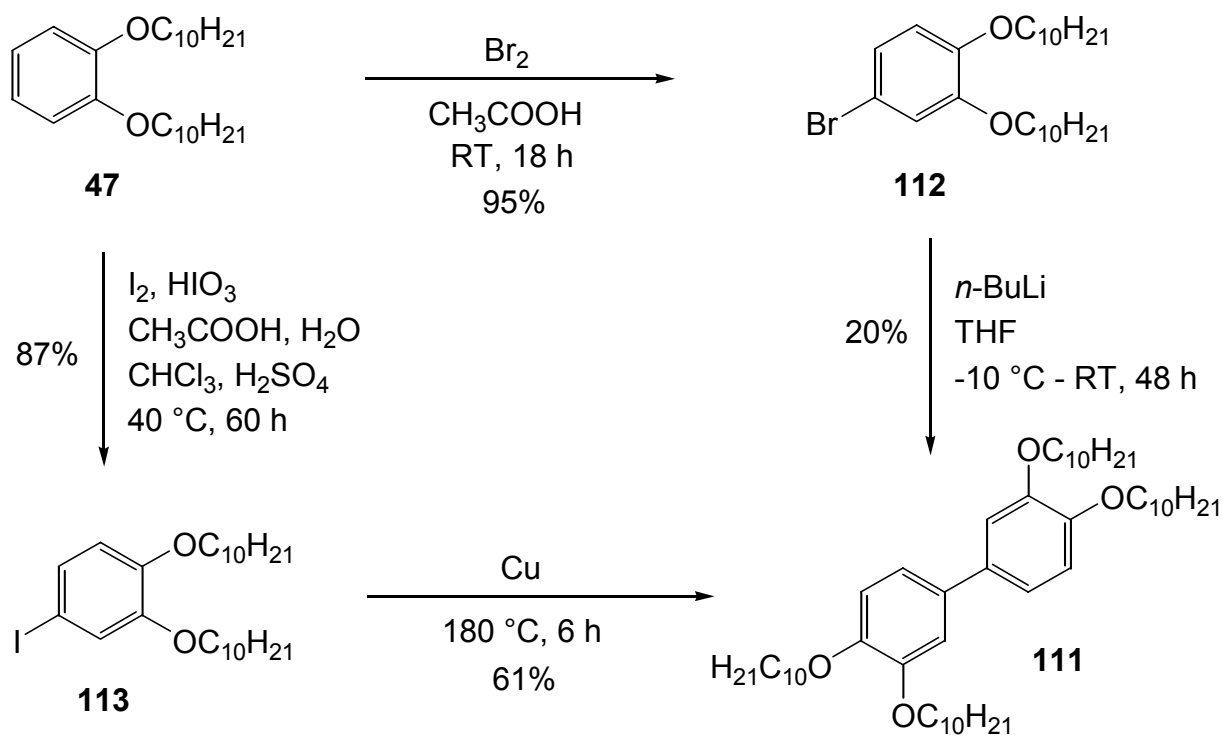
Zunächst wurde untersucht, ob sich **10** durch direkte oxidative Kupplung von 3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl **111** an Dibenzo-18-krone-6 **93** darstellen lässt (Schema 46). Anhand der Literatur sind hierzu keine eindeutigen Aussagen zu treffen. Zwar stellte Boden<sup>[72]</sup> fest, dass sich

1,2-polyethersubstituierte Benzole nicht oxidativ zu den entsprechenden Triphenylenen koppeln lassen, andererseits gelang *Buchanan* <sup>[73]</sup> die Darstellung von Tris(9-krone-3)triphenylen **112** aus Benzo-9-krone-3 **113** (Schema 44).



**Schema 44**

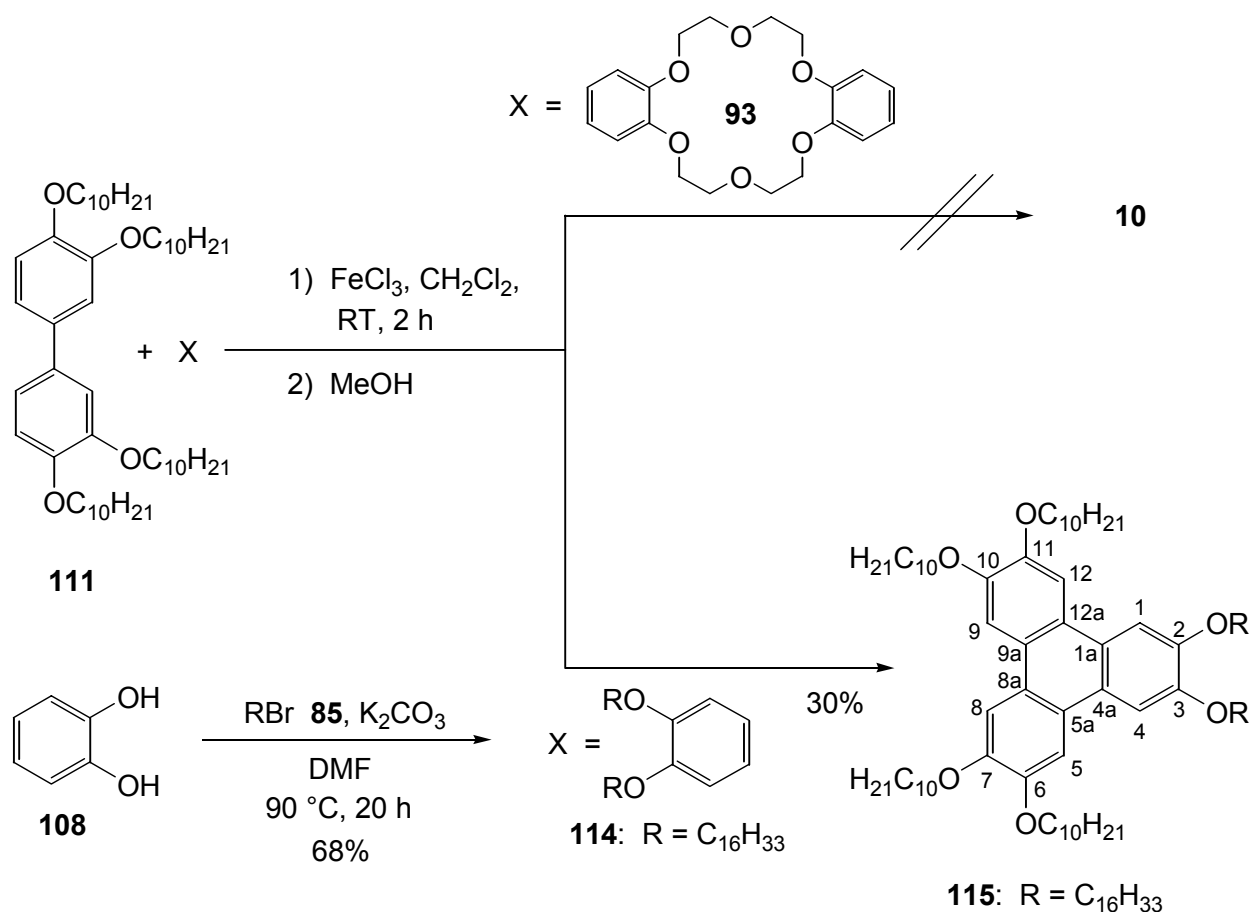
Die Synthese von **111** gelang durch Bromierung von 1,2-Didecyloxybenzol **47** in Essigsäure bei Raumtemperatur, wobei 4-Brom-1,2-didecyloxybenzol **112** in einer Ausbeute von 95% und mit einer Reinheit von 96% (laut GC) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten wurde, und anschließende Umsetzung von **112** mit einem halben Äquivalent *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -10 °C nach einer Vorschrift von *Schulte* <sup>[71,74]</sup> (Schema 45). Bei dieser Reaktion



**Schema 45**

wird bei tiefen Temperaturen die Hälfte des eingesetzten Bromaromaten **112** durch Metall-Halogen austausch lithiiert. Die anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur führt zur Bildung des Biphenyls **111** durch Kupplung der lithiierten Verbindung mit der verbleibenden Bromverbindung unter Eliminierung von LiBr. Die Zugabe von *n*-Butyllithium sollte bei einer möglichst niedrigen Temperatur durchgeführt werden, um bis zur Beendigung des Metall-Halogen austausches eine Stabilisierung der lithiierten Verbindung zu gewährleisten. Durch die geringe Löslichkeit von **112** in Tetrahydrofuran musste die Reaktion jedoch bei der vergleichsweise hohen Temperatur von -10 °C durchgeführt werden, weswegen 3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl **111** nur in einer Ausbeute von 20% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als farbloser Feststoff erhalten werden konnte. Aufgrund der niedrigen Ausbeute von **111** auf diesem Weg wurde eine alternative Synthesestrategie beschritten. Durch Umsetzung von **47** mit Iod und HIO<sub>3</sub> in einem Zweiphasengemisch aus Essigsäure, Chloroform, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure (40:40:20:1) bei 40 °C konnte 4-Iod-1,2-didecyloxybenzol **113** in einer Ausbeute von 87% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als farbloser Feststoff erhalten werden (Schema 45). Eine anschließende *Ullmann*-Kupplung<sup>[75]</sup> von **113** durch Umsetzung mit Kupfer bei 180 °C in Abwandlung einer Vorschrift von *Boden*<sup>[76]</sup> lieferte **111** in einer Ausbeute von 61% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als farblosen Feststoff.

*Boden* stellte eine Methode vor, mit der unsymmetrisch substituierte Hexaalkyloxytriphenylene durch Umsetzung eines 3,3',4,4'-Tetraalkyloxybiphenyls mit einem Überschuss eines 1,2-Dialkyloxybenzols unter Verwendung von FeCl<sub>3</sub> als Oxidationsmittel dargestellt werden können.<sup>[77]</sup> Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von Methanol zur Reduktion der entstehenden Triphenylen-Radikalkationen. Dementsprechend wurde **111** mit Dibenzo-18-krone-6 **93** als Dialkyloxybenzolkomponente in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit FeCl<sub>3</sub> umgesetzt (Schema 46). Es konnte jedoch keine Produktbildung festgestellt werden. Zur Kontrolle der Reaktionsbedingungen wurde **111** im Folgenden mit 1,2-Hexadecylbenzol **114** umgesetzt, das durch Veretherung von Brenzkatechin **108** mit Hexadecylbromid **85** in Dimethylformamid unter Verwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base bei 90 °C in einer Ausbeute von 68% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als farbloser Feststoff erhalten wurde (Schema 46). Hierdurch konnte 2,3-Dihexadecyloxy-6,7,10,11-tetradecyloxytriphenylen **115** in einer Ausbeute von 30% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden.



Schema 46

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) von **115** erscheint das Signal für die aromatischen Protonen in Form eines Singulets bei 7.83 ppm. Das Signal der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen spaltet durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf und erscheint bei 4.22 ppm. Bei 0.90 - 0.86 ppm tritt das Signal der endständigen Methylgruppen der Etherfunktionen als Multiplet auf. Die übrigen Methylengruppen erscheinen als Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums. Im Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (100 MHz) lassen sich im tieffeldverschobenen Bereich drei Gebiete unterscheiden. Das Signal der direkt an den Sauerstoff gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome erscheint bei 149.0 ppm. Bei 123.6 ppm befindet sich das Signal für die quartären aromatischen Kohlenstoffatome des zentralen Ringes. Das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome tritt bei 107.4 ppm auf. Bei 69.7 ppm liegt das Signal der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen. Das Signal der entständigen Methylgruppen der Etherfunktionen tritt bei 14.1 ppm auf. Die übrigen Methylengruppen erscheinen im aliphatischen Bereich des Spektrums zwischen 31.9 und 22.7 ppm. Im Massenspektrum (EI) entspricht der Basispeak dem Molekülpeak. Weiterhin ist die graduelle Abspaltung der langkettigen Alkylreste der Etherfunktionen zu erkennen. Im IR-Spektrum treten neben den Banden der aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen  $2954$  und  $2851\text{ cm}^{-1}$  die Valenzschwingungsbanden der aromatischen Bindungen bei  $1618$  und  $1519\text{ cm}^{-1}$  sowie die Banden für die C-H-Deformations-

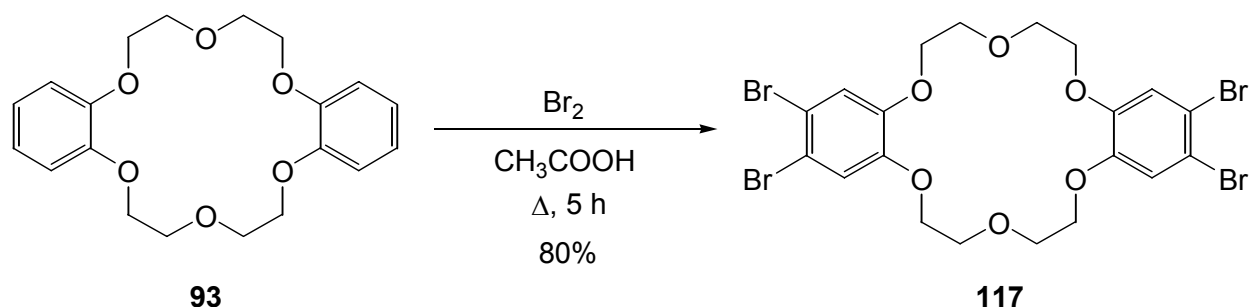


schwingungen zwischen 1468 und 1390  $\text{cm}^{-1}$  auf. Zwischen 1263 und 1174  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen. Die Bande der aromatischen Deformationsschwingungen befindet sich bei 722  $\text{cm}^{-1}$ .

Neben einer Kontrolle der Reaktionsbedingungen der oxidativen Kupplung nach *Boden* <sup>[77]</sup> diente die Darstellung von **115** der Untersuchung, inwieweit eine Störung der Symmetrie der Alkyloxysubstituenten am Triphenylen noch zur Ausbildung von Mesophasen führt. Durch DSC-Messungen und Polarisationsmikroskopie konnte bei **115** nur ein isotroper Schmelzvor- gang bei 43 °C beobachtet werden. Im Vergleich dazu bildet Hexakis(decyloxy)triphenylen eine columnare Mesophase zwischen 58° und 69 °C aus, <sup>[78]</sup> so dass angenommen werden kann, dass die im Vergleich zu Decyloxygruppen deutlich längeren Hexadecyloxygruppen eine ausreichend grosse Unordnung verursachen, um die Bildung von Molekülstapeln zu verhindern.

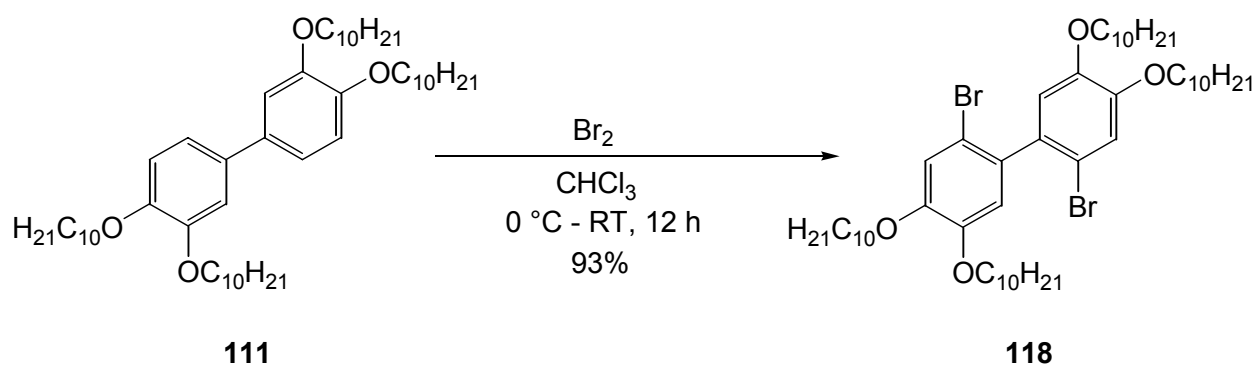
#### 4.3.2. Vierter Syntheseversuch von (10)

Da trotz geeigneter Reaktionsbedingungen keine direkte oxidative Kupplung von **111** mit **93** zu **10** möglich war, wurde als nächstes untersucht, ob die Bildung von **10** durch eine *Suzuki*-Kupplung<sup>[56]</sup> von 3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl-2,2'-diboronsäure **116** mit 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117** zu erreichen ist (Schema 49). Die Synthese von **117** gelang nach einer Vorschrift von *Lowe*<sup>[79]</sup> durch Bromierung von Dibenzo-18-krone-6 **93** in Essigsäure unter Rückfluss (Schema 47). Die Bromverbindung **117** wurde in einer Ausbeute von 80% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als farbloser Feststoff erhalten.



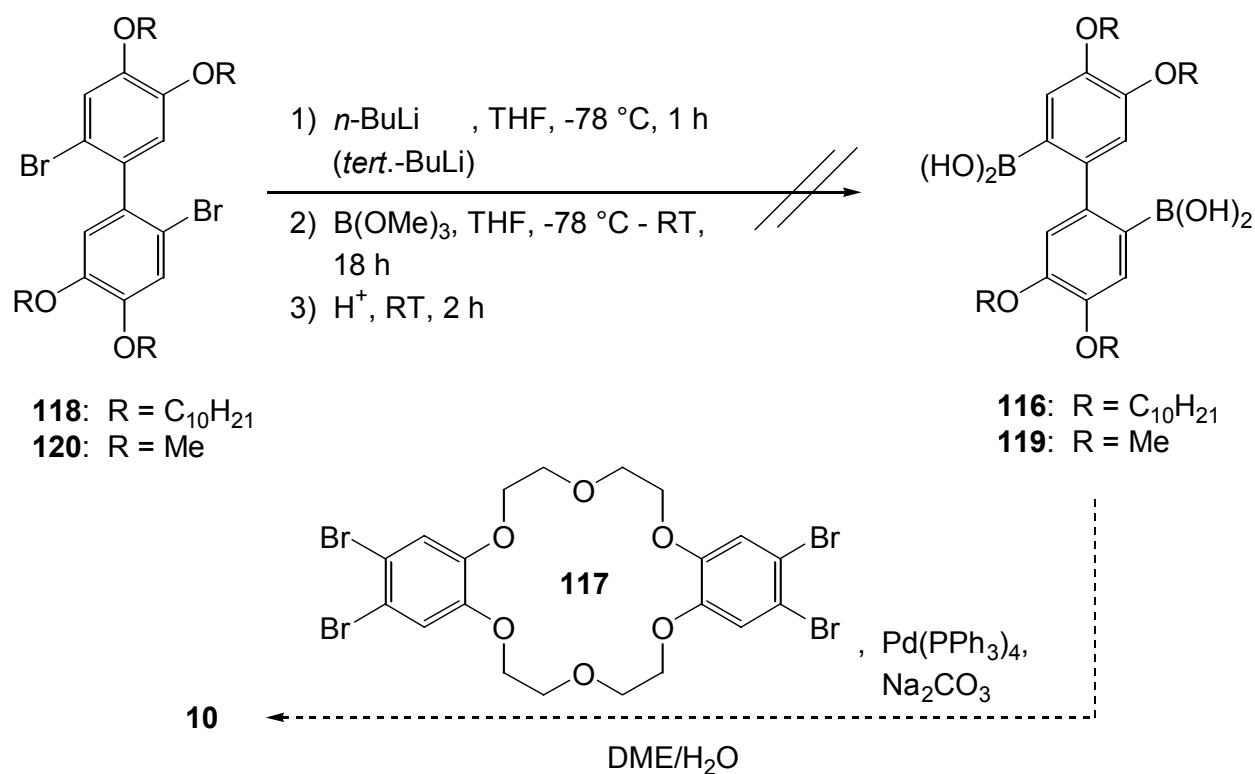
### Schema 47

Zur Darstellung des Phenylboronsäurederivates **116** wurde zunächst 3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl **111** nach einer Vorschrift von *Schulte* <sup>[71]</sup> bei 0 °C mit Brom in Chloroform umgesetzt, wonach 2,2'-Dibrom-3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl **118** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 93% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) isoliert werden konnte (Schema 48).



Schema 48

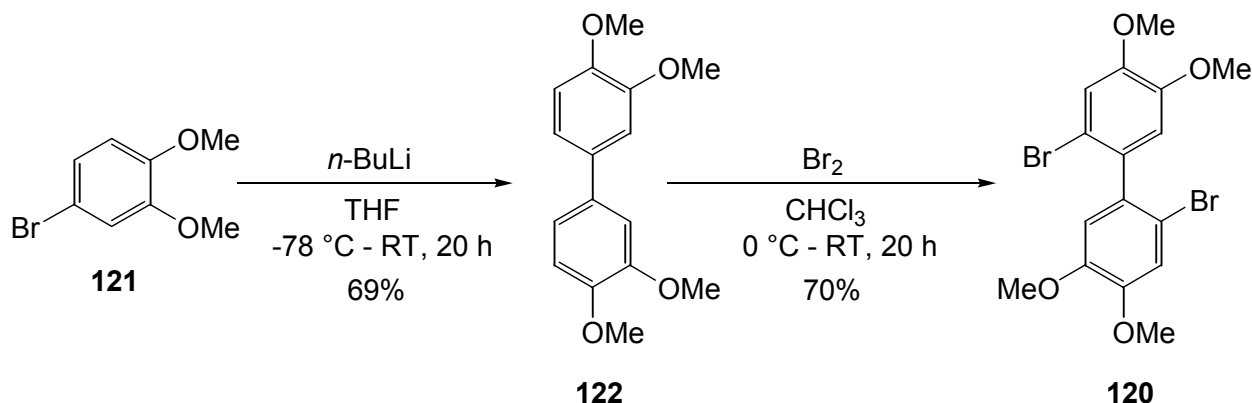
Anschließend wurde versucht, **118** durch sukzessive Umsetzung mit *n*-Butyllithium und B(OMe)<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran bei -78 °C und nachfolgende saure Hydrolyse in **116** zu überführen (Schema 49). Dies gelang jedoch auch nach wiederholter Versuchsdurchführung und durch Ver-



Schema 49

wendung der stärkeren Base *tert.*-Butyllithium nicht. In zwei Fällen konnte eine geringe Menge eines nicht identifizierbaren Produktes erhalten werden, in allen anderen Fällen war keine Produktbildung zu beobachten. Um Löslichkeitsprobleme von **118** in Tetrahydrofuran als Ursache hierfür ausschließen zu können, wurde die Darstellung von 3,3',4,4'-Tetramethoxybiphenyl-2,2'-diboronsäure **119** aus dem entsprechenden Bromderivat **120** versucht. Dieses wurde in einer zweistufigen Synthese nach Schulte<sup>[71]</sup> aus 4-Bromveratrol **121** in einer Gesamtaus-

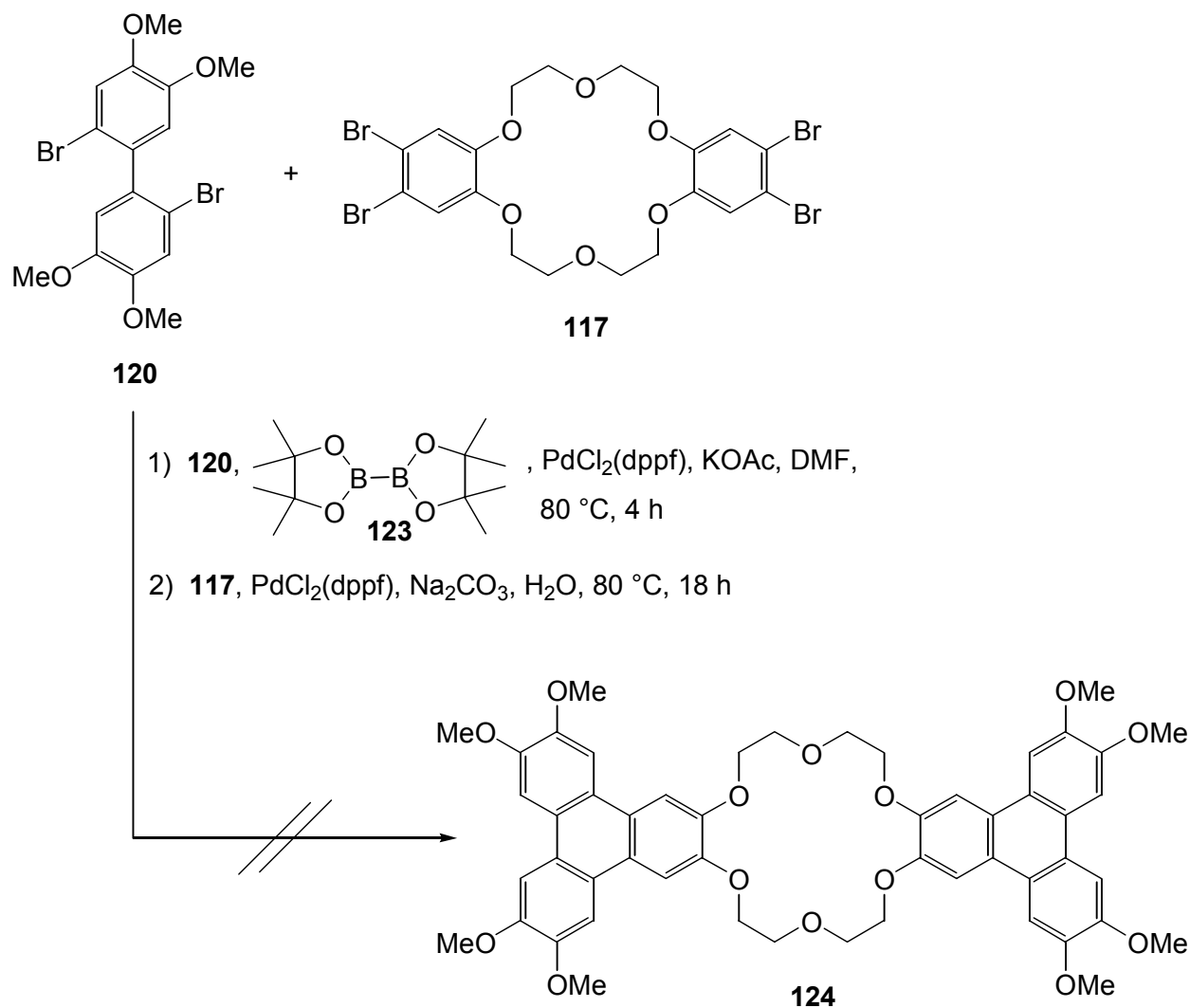
beute von 48% und mit einer Reinheit von 100% (laut GC) als farbloser Feststoff erhalten (Schema 50).



**Schema 50**

Auch in diesem Fall gelang weder die Isolierung von **119** durch Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure noch die Isolierung des möglicherweise vor der Hydrolyse gebildeten Phenylboronsäuremethylesters durch Reaktionsabbruch mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Da die Darstellung von Phenylboronsäuren aus monobromierten Aromaten generell in befriedigenden Ausbeuten verläuft (vgl. Kapitel 3.6.1.), kann angenommen werden, dass bei einer Zweifachsubstitution zu viele Nebenreaktionen, z.B. die Bildung von Biphenylenderivaten durch intramolekulare LiBr-Eliminierung, neben sterischen Konflikten im Substrat auftreten können, um eine definierte Produktbildung zu ermöglichen.

*Giroux* stellte eine Methode vor, in der eine *Suzuki*-Kupplung als Eintopfreaktion ausgehend von Bromderivaten durchgeführt werden kann.<sup>[80]</sup> In diesem Fall werden die Phenylboronsäuren *in situ* erzeugt und müssen nicht isoliert werden. Dementsprechend wurde **120** zunächst mit Bis(pinakol)diboran **123** und Kaliumacetat unter Verwendung von  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  als Katalysator in Dimethylformamid für vier Stunden bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  und nach Zugabe von **117**,  $2\text{M Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und einer zusätzlichen Menge  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  für weitere 18 Stunden bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  zum Versuch der Darstellung der Kronenetherverbindung **124** umgesetzt (Schema 51). Nach Aufarbeitung war durch dünnschichtchromatographische Kontrolle jedoch kein Umsatz der Edukte erkennbar, so dass auch dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt wurde.

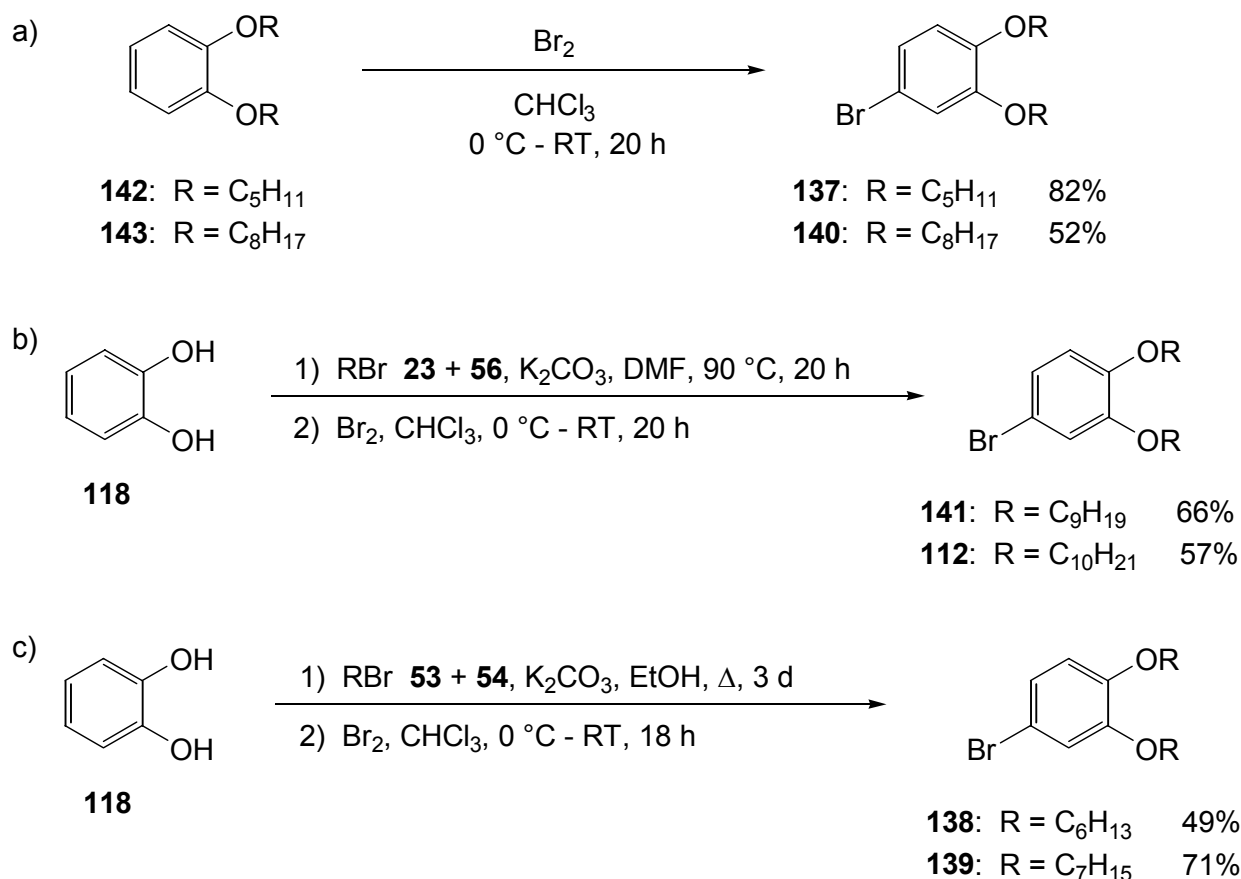


Schema 51

#### 4.3.3. Fünfter Syntheserversuch von (10)

*o*-Terphenyle lassen sich oxidativ sowohl durch Umsetzung mit Metallsalzen<sup>[81]</sup> als auch photochemisch<sup>[81a,82]</sup> zu Triphenylenen cyclisieren. Das nächste Ziel war daher die Darstellung der Kronenetherderivate **125** - **130** (Schema 54), in denen zwei *o*-Terphenyleinheiten enthalten sind, über eine *Suzuki*-Kupplung von **117** mit 3,4-Dialkyloxyphenylboronsäuren **131** - **136**. Die Terphenylderivate **125** - **130** sollten im Folgenden zu **10** cyclisiert werden.

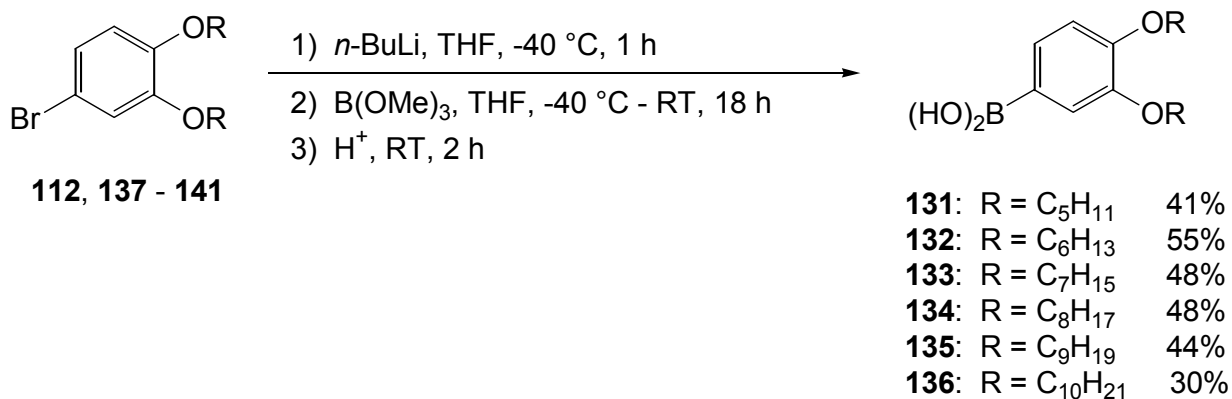
Die zur Synthese von **131** - **136** notwendigen 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole **112** und **137** - **141** wurden auf unterschiedliche Weise dargestellt (Schema 52). Soweit 1,2-Dialkyloxybenzole (**142** und **143**) zur Verfügung standen, wurden diese in Chloroform bei 0 °C bromiert (Schema 52a). In den anderen Fällen wurde eine zweistufige Synthese ausgehend von Brenzkatechin **108** ohne Aufreinigung der als Zwischenprodukte erhaltenen 1,2-Dialkyloxybenzole durchgeführt. Da die



Schema 52

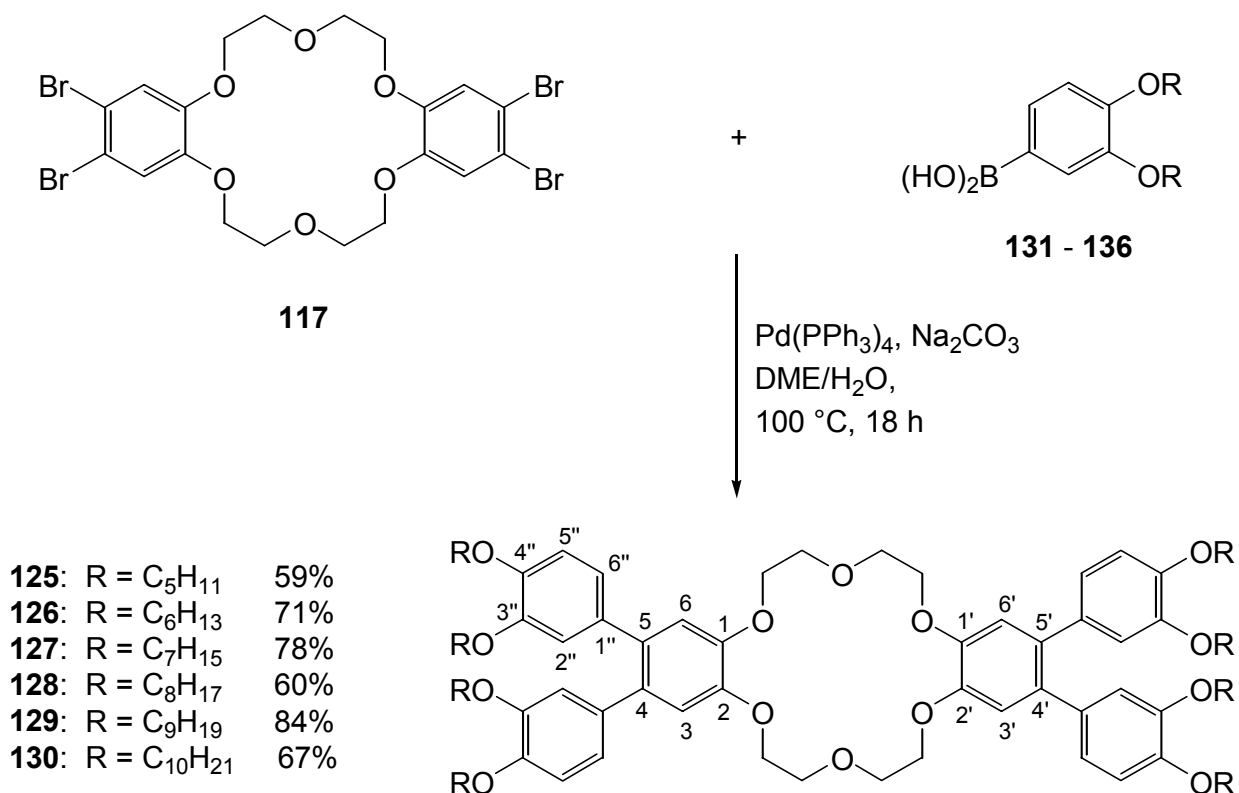
als Feststoffe erhaltenen Derivate **112** und **141** durch Umkristallisation gereinigt werden konnten, wurde hier die Veretherung mit einem Überschuss der Alkylbromide **23** bzw. **56** unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  für 20 Stunden in Dimethylformamid durchgeführt (Schema 52b). Die in Form von Flüssigkeiten erhaltenen Derivate **138** und **139** mussten durch Flash-Säulenchromatographie gereinigt werden. Daher wurde **118** in diesen Fällen mit exakt zwei Äquivalenten der Alkylbromide **53** bzw. **54** unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base durch dreitägiges Erhitzen unter Rückfluss in Ethanol verethert (Schema 52c). Die Bromierung erfolgte wiederum in Chloroform bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Die 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole wurden als farblose Flüssigkeiten (**137** - **140**) bzw. farblose Feststoffe (**112** und **141**) in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von 95 - 100% (laut GC) erhalten.

Die Darstellung der 3,4-Dialkyloxyphenylboronsäuren **131** - **136** gelang nach einer Vorschrift von Yatabe<sup>[83]</sup> durch sukzessive Umsetzung der 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole **112** und **137** - **141** mit *n*-Butyllithium und  $\text{B(OMe)}_3$  bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran und anschließende Hydrolyse der entstehenden Phenylboronsäuremethylester mit 10%iger Salzsäure bei Raumtemperatur (Schema 53). Die Boronsäuren **131** - **136** wurden in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) in Form von farblosen Feststoffen erhalten.



### Schema 53

Die Darstellung der Kronenetherderivate **125 - 130** erfolgte analog der Vorschrift von Hird<sup>[62]</sup> durch Umsetzung von 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117** mit **131 - 136** unter Verwendung von  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  als Katalysator in einem Gemisch aus Dimethoxyethan und 2M wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Sauerstoffausschluss (Schema 54). Die Verbindungen **125 - 130** konnten in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) in Form von farblosen Feststoffen isoliert werden. Die mesogenen Eigenschaften von **125 - 130** werden in Kapitel 4.4. diskutiert.



### Schema 54

In Tabelle 17 sind die charakteristischen Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) zusammen mit ihren Kopplungsmustern aufgeführt.

**Tabelle 17:** Chemische Verschiebungen von **125** - **130** in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (3/3'-H, 6/6'-H) [ppm]	$\delta$ (5''-H) [ppm]	$\delta$ (6''-H) [ppm]	$\delta$ (2''-H) [ppm]	$\delta$ (ArOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) [ppm]
<b>125</b>	6.92 (s)	6.75 (d)	6.70 (dd)	6.57 (d)	4.26 - 4.24 (m)
<b>126</b>	6.92 (s)	6.75 (d)	6.69 (dd)	6.57 (d)	4.26 - 4.24 (m)
<b>127</b>	6.93 (s)	6.75 (d)	6.70 (dd)	6.57 (d)	4.26 - 4.24 (m)
<b>128</b>	6.93 (s)	6.75 (d)	6.69 (dd)	6.57 (d)	4.26 - 4.24 (m)
<b>129</b>	6.92 (s)	6.75 (d)	6.69 (dd)	6.57 (d)	4.26 - 4.24 (m)
<b>130</b>	6.93 (s)	6.75 (d)	6.69 (dd)	6.57 (d)	4.28 - 4.21 (m)

Verbindung	$\delta$ (ArOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>125</b>	4.07 - 4.06 (m)	3.94 (t), 3.68 (t)	0.95 - 0.89 (m)
<b>126</b>	4.07 - 4.05 (m)	3.94 (t), 3.68 (t)	0.92 - 0.88 (m)
<b>127</b>	4.07 - 4.05 (m)	3.94 (t), 3.68 (t)	0.90 - 0.87 (m)
<b>128</b>	4.07 - 4.05 (m)	3.94 (t), 3.68 (t)	0.90 - 0.87 (m)
<b>129</b>	4.07 - 4.06 (m)	3.94 (t), 3.68 (t)	0.90 - 0.87 (m)
<b>130</b>	4.10 - 4.03 (m)	3.94 (t), 3.68 (t)	0.90 - 0.87 (m)

Im tieffeldverschobenen Bereich des Spektrums erscheint das Signal für die Protonen an C-3, C-3', C-6 und C-6' in Form eines Singulets zwischen 6.93 und 6.92 ppm. Für das Signal des aromatischen Protons an C-6'' liegt durch Nachbarschaft zu einem *ortho*- und einem *meta*-ständigen Proton ein doppeltes Dublett als Kopplungsmuster zwischen 6.70 und 6.69 ppm vor. Je ein *meta*- bzw. *ortho*-ständiges Proton in Nachbarschaft führt für die Signale der Protonen an C-5'' und C-2'' zum Auftreten je eines Dubletts bei 6.75 und 6.57 ppm. Die Signale für die Methylengruppen der Polyetherfunktionen treten in Form von zwei Multipletts zwischen 4.28 und 4.21 ppm sowie zwischen 4.10 und 4.03 ppm auf. Die Signale für die direkt an den Sauerstoff der langkettigen Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen spalten durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf und erscheinen bei 3.94 und 3.68 ppm. Zwischen 0.95 und 0.87 ppm liegt das als Multiplett erscheinende Signal für die endständigen Methylgruppen der Etherfunktionen. Alle übrigen Methylengruppen zeigen Signale in Form von Multipletts im aliphatischen Teil des Spektrums.

Die Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) zeigen die in Tabelle 18 aufgeführten charakteristischen Signale.

**Tabelle 18:** Chemische Verschiebungen von **125** - **130** in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (C-1, C-1', C-2, C-2', C-3'', C-4'') [ppm]	$\delta$ (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1'') [ppm]
<b>125</b>	148.3, 147.7, 147.6	134.4, 133.2
<b>126</b>	148.4, 147.7	134.4, 133.2
<b>127</b>	148.3, 147.7	134.3, 133.2
<b>128</b>	148.4, 147.7	134.4, 133.3
<b>129</b>	148.4, 147.7	134.4, 133.2
<b>130</b>	148.3, 147.7	134.3, 133.3

Verbindung	$\delta$ (C-3/3', C-6/6', C-2'', C-5'', C-6'') [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>125</b>	121.9, 116.1, 115.7, 113.3	69.9, 69.2, 69.0	14.0
<b>126</b>	121.9, 116.1, 115.8, 113.3	69.9, 69.3, 69.1	14.0
<b>127</b>	121.8, 116.1, 115.8, 113.3	69.9, 69.2, 69.1	14.1
<b>128</b>	121.9, 116.1, 115.9, 113.4	69.9, 69.3, 69.2, 69.1	14.1
<b>129</b>	121.9, 116.1, 115.8, 113.4	69.9, 69.3, 69.1	14.1
<b>130</b>	121.9, 116.1, 115.9, 113.3	69.9, 69.3, 69.1	14.1

Die Signale der direkt an Sauerstoff gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome treten zwischen 148.4 und 147.6 ppm auf. Die übrigen quartären aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen als Signale zwischen 134.4 und 133.2 ppm. Die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome liegen zwischen 121.9 und 113.3 ppm. Zwischen 69.9 und 69.0 ppm treten die Signale der direkt an Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen auf. Zwischen 14.1 und 14.0 ppm erscheint das Signal der endständigen Methylgruppen. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen zwischen 31.9 und 22.4 ppm.

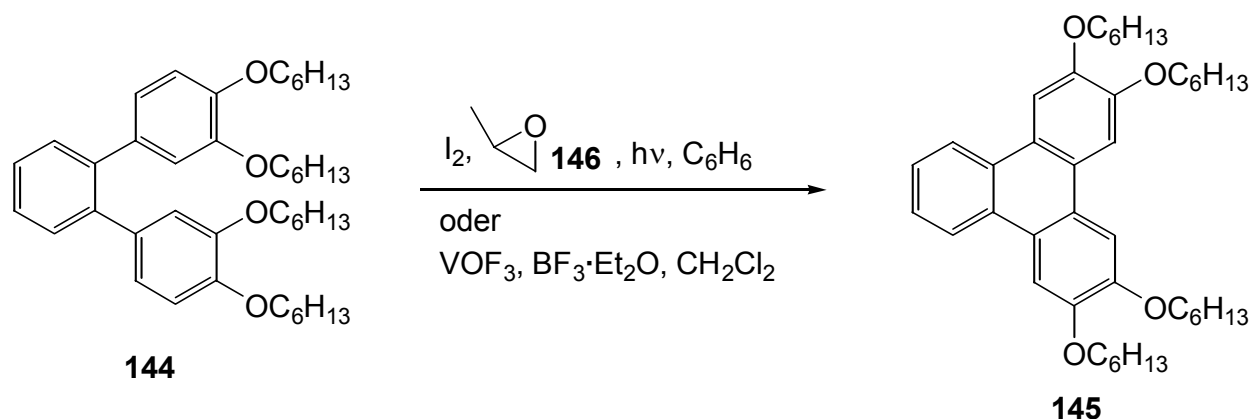
Aufgrund der hohen Molekülmassen der Verbindungen **125** - **130** wurden die Massenspektren unter MALDI-TOF-Bedingungen aufgenommen. Für alle Verbindungen konnten die Molekülionen sowie deren Natrium- und Kaliumaddukte detektiert werden.

In den IR-Spektren erscheinen die Banden für die aliphatischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3047 und 2851  $\text{cm}^{-1}$ . Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen treten als Banden zwischen 1606 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Banden für die C-H-Deforma-



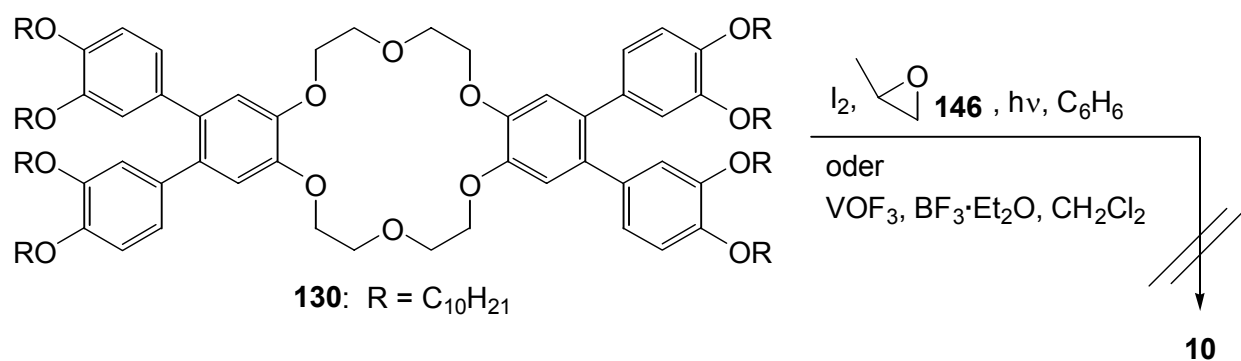
tionsschwingungen liegen zwischen  $1470$  und  $1291\text{ cm}^{-1}$ , die starken Banden der C-O-C-Valenzschwingungen befinden sich zwischen  $1252$  und  $1122\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen erscheinen zwischen  $1084$  und  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Zur Cyclisierung von **125** - **130** wurden zwei Vorschriften von Meier<sup>[81a]</sup> angewendet. Diesem gelang es, 3',3'',4',4''-Tetrahexyloxy-*o*-terphenyl **144** sowohl durch Photocyclisierung als auch durch Umsetzung mit  $\text{VOF}_3$  in jeweils 75%iger Ausbeute zum entsprechenden Triphenylen **145** zu oxidieren (Schema 55). Der photochemischen Oxidation wird hierbei Methyloxiran **146** zugesetzt, um den bei der Reaktion entstehenden Iodwasserstoff abzufangen.



Schema 55

Analog hierzu wurde das Decylderivat **130** zunächst mit  $\text{VOF}_3$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 56). Hierbei fand allerdings ausschließlich eine Zersetzung des Eduktes statt. Die oxidative Photocyclisierung wurde dann durch Umsetzung von **130** mit Iod und Methyloxiran **146** in Toluol unter Bestrahlung mit einer Hg-Niederdrucklampe (150 Watt) für acht Stunden durchgeführt. Da auch hier nur Zersetzungsreaktionen zu beobachten waren, wurde die Reaktion in Benzol zur Vermeidung von Nebenreaktionen an der Methylgruppe in Toluol und unter Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe für einen Tag zur Vermeidung



Schema 56

von zu aggressiven Reaktionsbedingungen wiederholt. Außer einer Zersetzung von **130** war jedoch auch in diesem Fall keine Reaktion zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass die Kronenetherfunktion unter den für die oxidative Cyclisierung notwendigen Bedingungen nicht ausreichend stabil ist.

#### 4.4. Untersuchung der mesogenen Eigenschaften der Kronenetherderivate (**125**) - (**130**)

Die mesogenen Eigenschaften der Verbindungen **125** - **130** wurden mit Hilfe von DSC- und polarisationsmikroskopischen Messungen untersucht. In den DSC-Messungen wurden zur Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Enthalpien von allen Derivaten je zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  aufgenommen. In den Tabellen 19 und 20 sind die Ergebnisse der ersten Aufheizkurven sowie der Abkühlkurven von **126** - **130** zusammengefasst.

**Tabelle 19:** Ergebnisse der DSC-Messungen der Verbindungen **129** und **130** <sup>a</sup>

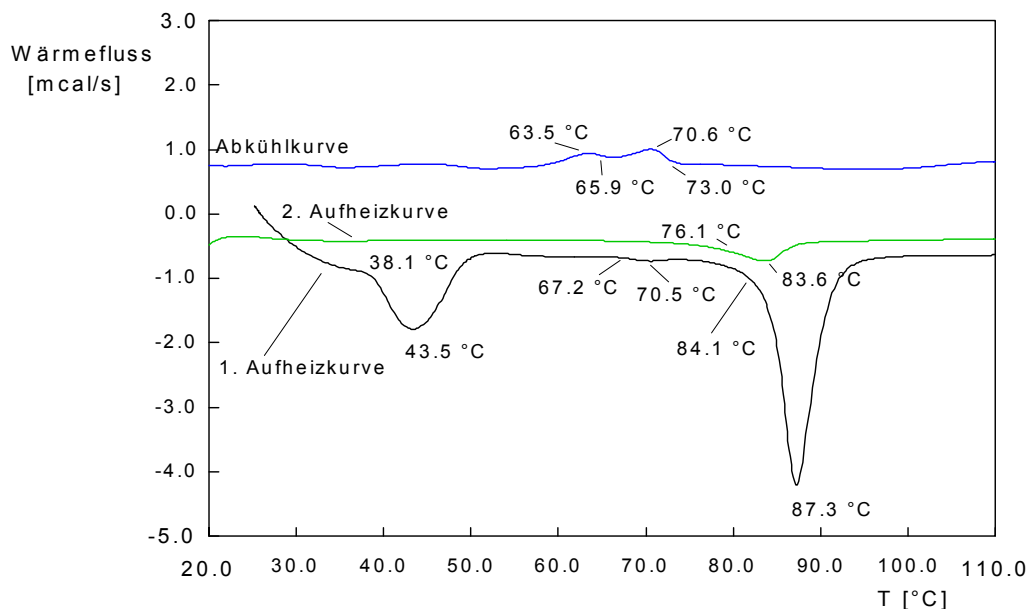
Verbindung	K <sub>1</sub>	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	K <sub>2</sub>	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	Col <sub>h</sub>	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	I
<b>129</b> <sup>b</sup>	•	38 (55.5)	•	64 (4.11)	•	82 (129)	•
	—		•	74 (13.3)	•	77 (11.7)	•
<b>130</b> <sup>b</sup>	•	38 (44.2)	•	67 (0.90)	•	84 (109)	•
			•	66 (2.74)	•	73 (7.51)	•

a) •: Phase wird beobachtet; —: Phase kann nicht beobachtet werden

b) obere Zeile: 1. Aufheizkurve; untere Zeile: Abkühlkurve

In den ersten Aufheizkurven der längerkettigen Derivate **129** und **130** treten jeweils drei Phasenübergänge auf, wobei sich die entsprechenden Enthalpien stark unterscheiden. Durch Polarisationsmikroskopie konnte eine genauere Analyse dieser Phasenübergänge vorgenommen werden. Bei dem ersten Phasenübergang bei 38 °C, der mit einer Enthalpie von 40-50 kJ·mol<sup>-1</sup> verläuft, handelt es sich um eine Kristallumwandlung. Trotz der sehr geringen Phasenübergangsenthalpie des zweiten Überganges bei 64° bzw. 67 °C wurde nachgewiesen, dass es sich bei diesem um einen Schmelzvorgang in eine anisotrope flüssige Phase handelt. Die zweite Kristallmodifikation lässt sich somit offenbar mit geringem Energieaufwand in eine Mesophase umwandeln. Der mit ungewöhnlich hoher Enthalpie verlaufende Phasenübergang bei 82° bzw. 84 °C konnte einem Klären in die isotrope flüssige Phase zugeordnet werden. In den Abkühlkurven sind die letzten beiden Phasenübergänge jeweils reversibel. Bei 77° bzw. 73 °C tritt die Bildung einer Mesophase auf, die bei weiterem Abkühlen bei 74° bzw. 66 °C kristallisiert. In den zweiten Abkühlkurven wird jeweils nur der Klärpunkt beobachtet, wobei die Phasenübergangstemperaturen nahezu identisch mit denjenigen Werten der ersten Aufheizkurven sind, die

Enthalpien jedoch deutlich geringer ausfallen. Dies lässt sich durch eine kinetische Hemmung der Phasenübergänge während des zweiten Aufheizvorganges erklären. In Abbildung 16 sind als Beispiel die DSC-Kurven des Decylderivates **130** dargestellt.



**Abbildung 16:** DSC-Kurven der Decylverbindung **130** (Heiz- und Kühlrate 10 K·min<sup>-1</sup>)

**Tabelle 20:** Ergebnisse der DSC-Messungen der Verbindungen **125 - 128**<sup>a</sup>

Verbindung	K	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	Col <sub>h</sub>	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	I
<b>125</b>	•	54 (45.6)	•	101 (22.2)	•
<b>126</b> <sup>b</sup>	•	71 (46.5)	•	95 (20.3)	•
	—		•	56 (7.56)	•
<b>127</b> <sup>b</sup>	•	68 (54.0)	•	94 (20.9)	•
	—		•	65 (13.7)	•
<b>128</b> <sup>b</sup>	•	74 (57.2)	•	91 (17.6)	•
	—		•	70 (17.1)	•

a) •: Phase wird beobachtet; —: Phase kann nicht beobachtet werden

b) obere Zeile: 1. Aufheizkurve; untere Zeile: Abkühlkurve

Die Derivate **125 - 128** zeigen ein von **129** und **130** abweichendes Phasenverhalten. In den ersten Aufheizkurven von **125 - 128** treten jeweils zwei Phasenübergänge zwischen 54° und 74 °C mit *ca.* 50 kJ·mol<sup>-1</sup> bzw. zwischen 101° und 91 °C mit *ca.* 20 kJ·mol<sup>-1</sup> auf. In den Abkühlkurven von **126 - 128** wird dagegen nur je ein Phasenübergang zwischen 56° und 70 °C mit ähnlichen Enthalpien wie diejenigen des zweiten Phasenüberganges der Aufheizkurven beobachtet, wobei die Differenz zwischen den Enthalpiewerten der Aufheiz- und Abkühlkurven mit sinkender

Alkylkettenlänge zunimmt. Bei der Pentyilverbindung **125** ist in der Abkühlkurve kein Phasenübergang zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die kinetische Hemmung des Phasenüberganges in den Abkühlkurven mit sinkender Kettenlänge zunimmt, so dass dieser Übergang bei **128 - 126** bei immer tieferen Temperaturen und niedrigeren Enthalpien auftritt und schließlich bei **125** unterbleibt. Zur genaueren Analyse der Phasenübergänge wurden wiederum polarisationsmikroskopische Messungen durchgeführt. Der erste Phasenübergang in den Aufheizkurven konnte so einem langsamen Schmelzen in eine anisotrope flüssige Phase zugeordnet werden. Der zweite Phasenübergang entspricht einem Klärvorgang in die isotrope Schmelze. Beim Abkühlen von **126 - 128** unter dem Mikroskop konnte ein interessantes Phänomen beobachtet werden. Bei schnellem Abkühlen mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  wurden bei Temperaturen ähnlich den Phasenübergangstemperaturen in den DSC-Abkühlkurven Mesophasen detektiert. Beim Versuch, durch langsames Abkühlen der isotropen Schmelze mit  $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  Texturen zu erhalten, trat jedoch bei vergleichbaren Temperaturen bereits eine Kristallisation der Verbindungen ein. Auch die beim schnellen Abkühlen beobachteten Mesophasen kristallisierten nach kurzer Zeit aus. Bei **125** konnte bei schnellem und langsamem Abkühlen kein mesogenes Verhalten festgestellt werden. Es fand nur eine sehr langsame Kristallisation unterhalb von  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  statt. Aus diesem Grund kann der in den DSC-Abkühlkurven von **126 - 128** auftretende Phasenübergang so interpretiert werden, dass die Bildung einer Mesophase mit sofort daran anschließender Kristallisation stattfindet. Möglicherweise wird die Kristallisation auch durch die Bildung der Mesophase verursacht bzw. begünstigt. Dies würde das Fehlen eines Phasenüberganges in der Abkühlkurve von **125** erklären, da die Bildung der Mesophase und damit die Kristallisation in diesem Fall stark gehemmt ist. In den zweiten Aufheizkurven von **125 - 128** wird wiederum aufgrund einer kinetischen

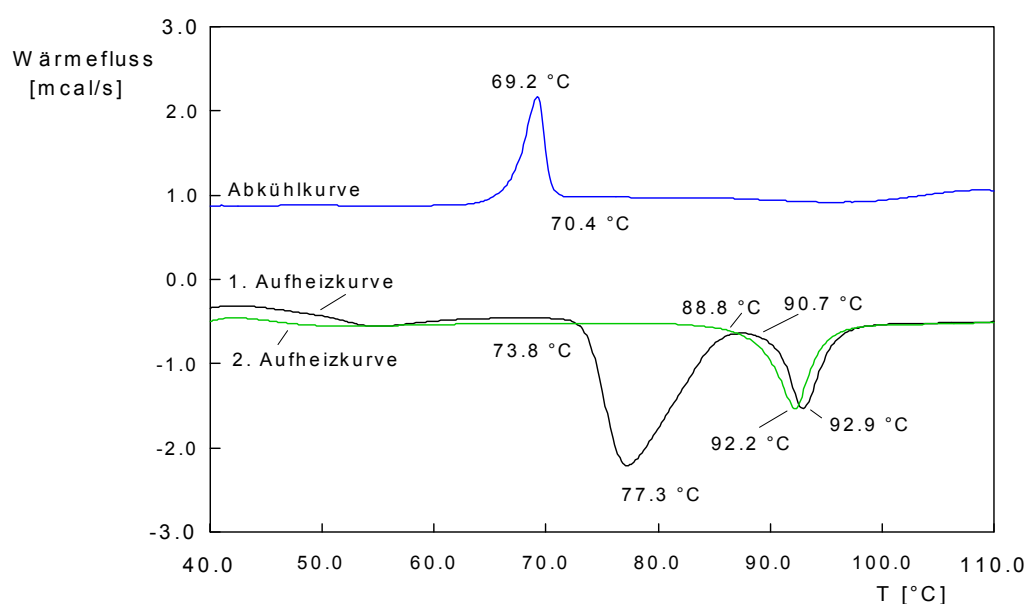


Abbildung 17: DSC-Kurven der Octylverbindung **128** (Heiz- und Kühlrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Hemmung der Phasenübergänge während des zweiten Aufheizvorganges wie im Fall von **129** und **130** jeweils nur der Klärpunkt beobachtet, wobei die Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien nahezu identisch mit denjenigen Werten der ersten Aufheizkurven sind. In Abbildung 17 sind die DSC-Kurven des Octylderivates **128** beispielhaft dargestellt.

Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie können alle für die Verbindungen **125** - **130** in der DSC beobachteten Phasenübergangstemperaturen von Schmelz- und Klärvorgängen beim Aufheizen und Abkühlen mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  reproduziert werden. Von den Verbindungen **129** und **130** konnten nach langsamem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit mit  $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  für columnare Mesophasen typische fächerähnliche Texturen erhalten werden. Abbildung 18 zeigt als Beispiel die Textur des Decylderivates **130** unter gekreuzten Polarisatoren nach langsamem Abkühlen auf  $76.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



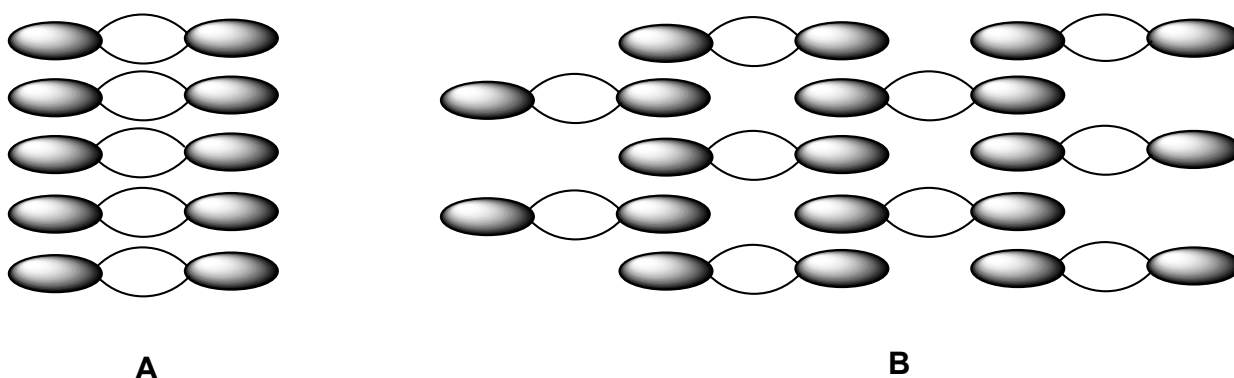
**Abbildung 18:** Textur der Decylverbindung **130** bei  $76.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (Vergrößerung 1:200)

Durch schnelles Abkühlen von **126** - **128** mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  gelang es, auch von diesen Verbindungen Texturen zu erhalten. Diese waren jedoch sehr instabil und kristallisierten nach kurzer Zeit aus. In Abbildung 19 ist beispielsweise eine Textur mit faserartigen Bereichen, die einer teilweisen Kristallisation der Verbindung entsprechen, des Heptylderivates **127** unter gekreuzten Polarisatoren nach schnellem Abkühlen auf  $64.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt.



**Abbildung 19:** Textur mit faserartigen Bereichen der Heptylverbindung **127** bei 64.9 °C (Vergrößerung 1:200)

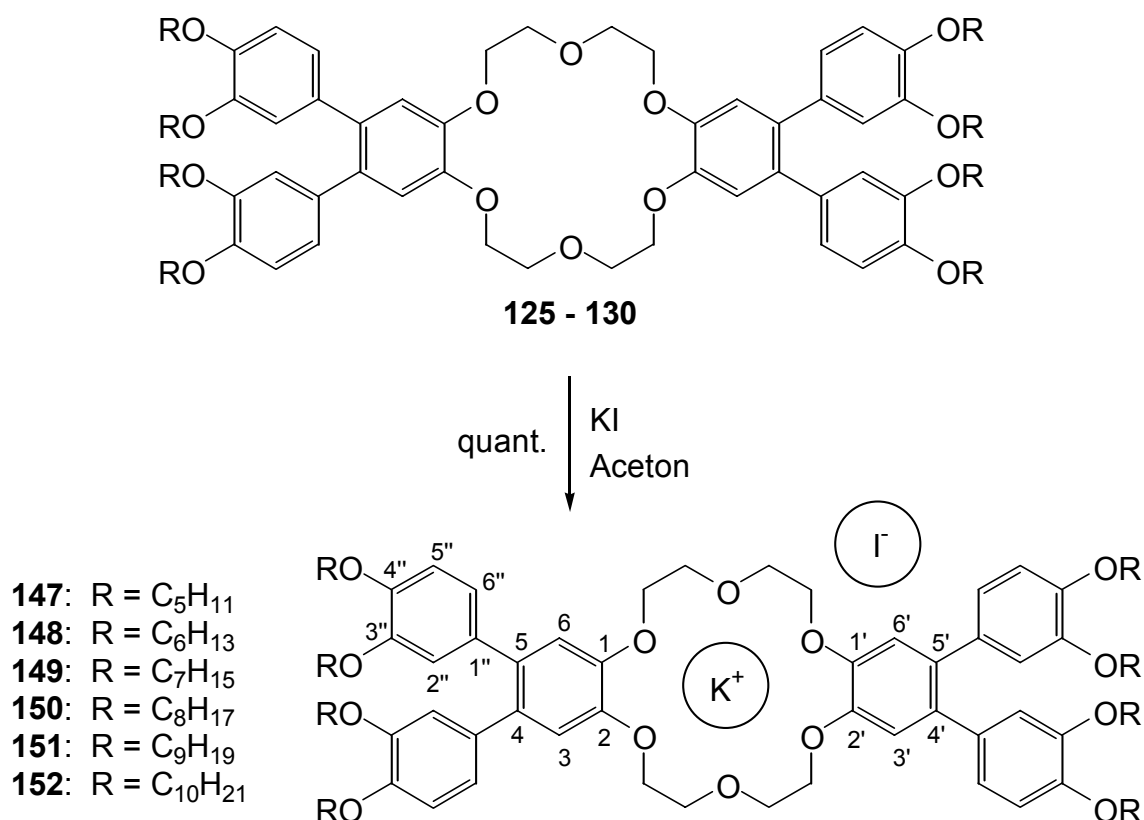
Röntgenbeugungsexperimente von **125 - 130** gelangen nicht, da es nicht möglich war, unter den Messbedingungen stabile Mesophasen zu erhalten. Daher kann keine genaue Zuordnung der von **125 - 130** gebildeten Mesophasen erfolgen. Durch einen Texturenvergleich kann jedoch angenommen werden, dass es sich um hexagonal columnare Mesophasen handelt. Hierbei sind verschiedene Anordnungen der Moleküle innerhalb der Mesophase denkbar. Zwei Beispiele sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Moleküle können sich direkt übereinander stapeln (A) oder eine vernetzte Struktur ausbilden (B).



**Abbildung 20:** Mögliche Anordnung der Kronenetherderivate **125 - 130** in der columnaren Mesophase

#### 4.5. Schaltung der mesogenen Kronenetherderivate durch Komplexierungsexperimente

Aufgrund der Größe des in Dibenzo-18-krone-6 **93** vorhandenen Ringes bildet **93** besonders stabile Komplexe mit Kaliumionen.<sup>[84]</sup> Nach einer von *Pedersen*<sup>[27]</sup> beschriebenen Methode wurden daher die Kronenetherderivate **125** - **130** in Aceton gelöst und bei Raumtemperatur mit der Lösung einer äquimolaren Menge Kaliumiodid in Aceton versetzt (Schema 57). Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden die Kaliumiodidkomplexe **147** - **152** in quantitativer Ausbeute und mit Reinheiten von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) in Form von hellbraunen Feststoffen erhalten.



**Schema 57**

In Tabelle 21 sind die charakteristischen Signale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) zusammen mit ihren Kopplungsmustern aufgeführt. Im tieffeldverschobenen Bereich des Spektrums erscheint das Signal für die Protonen an C-3, C-3', C-6 und C-6' in Form eines Singulets bei 6.87 ppm. Für das Signal des aromatischen Protons an C-6'' liegt durch Nachbarschaft zu einem *ortho*- und einem *meta*-ständigen Proton ein doppeltes Dublett als Kopplungsmuster bei 6.69 ppm vor. Je ein *meta*- bzw. *ortho*-ständiges Proton in Nachbarschaft führt für die Signale der Protonen an C-5'' und C-2'' zum Auftreten je eines Dubletts zwischen 6.76 und 6.75 ppm sowie zwischen 6.54 und 6.53 ppm. Das Signal für die Methylengruppen der Polyetherfunktionen tritt in Form eines Multipletts zwischen 4.29 und 4.23 ppm auf. Die Signale für die direkt an den

**Tabelle 21:** Chemische Verschiebungen von **147 - 152** in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H) [ppm]	$\delta$ (5''-H) [ppm]	$\delta$ (6''-H) [ppm]	$\delta$ (2''-H) [ppm]
<b>147</b>	6.87 (s)	6.76 (d)	6.69 (dd)	6.53 (d)
<b>148</b>	6.87 (s)	6.75 (d)	6.69 (dd)	6.54 (d)
<b>149</b>	6.87 (s)	6.75 (d)	6.69 (dd)	6.54 (d)
<b>150</b>	6.87 (s)	6.75 (d)	6.69 (dd)	6.54 (d)
<b>151</b>	6.87 (s)	6.76 (d)	6.69 (dd)	6.54 (d)
<b>152</b>	6.87 (s)	6.76 (d)	6.69 (dd)	6.54 (d)

Verbindung	$\delta$ (ArOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>147</b>	4.28 - 4.26 (m)	3.94 (t), 3.67 (t)	0.94 - 0.88 (m)
<b>148</b>	4.27 - 4.26 (m)	3.94 (t), 3.67 (t)	0.91 - 0.87 (m)
<b>149</b>	4.29 - 4.23 (m)	3.93 (t), 3.67 (t)	0.89 - 0.86 (m)
<b>150</b>	4.28 - 4.24 (m)	3.94 (t), 3.67 (t)	0.90 - 0.86 (m)
<b>151</b>	4.28 - 4.26 (m)	3.94 (t), 3.67 (t)	0.89 - 0.86 (m)
<b>152</b>	4.29 - 4.23 (m)	3.94 (t), 3.67 (t)	0.89 - 0.86 (m)

Sauerstoff der langkettigen Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen spalten durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf und erscheinen zwischen 3.94 und 3.93 ppm sowie bei 3.67 ppm. Zwischen 0.94 und 0.86 ppm liegt das als Multipletts erscheinende Signal für die endständigen Methylgruppen der Etherfunktionen. Alle übrigen Methylengruppen zeigen Signale in Form von Multipletts im aliphatischen Teil des Spektrums.

Die Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) zeigen die in Tabelle 22 aufgeführten charakteristischen Signale. Die Signale der direkt an den Sauerstoff der langkettigen Etherfunktionen gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome treten zwischen 148.4 und 147.9 ppm auf. Das Signal der direkt an den Sauerstoff der Polyetherfunktionen gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome liegt zwischen 145.8 und 145.7 ppm. Die übrigen quartären aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen als Signale zwischen 134.0 und 133.2 ppm. Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome der äußeren aromatischen Ringe liegen zwischen 121.9 und 113.3 ppm. Die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome der Dibenzo-18-krone-6-Funktion erscheinen als Signal zwischen 113.2 und 113.0 ppm. Zwischen 69.3 und 67.2 ppm



**Tabelle 22:** Chemische Verschiebungen von **147 - 152** in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Verbindung	$\delta$ (C-3'', C-4'') [ppm]	$\delta$ (C-1, C-1', C-2, C-2') [ppm]	$\delta$ (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1'') [ppm]
<b>147</b>	148.4, 147.9	145.7	133.9, 133.3
<b>148</b>	148.4, 147.9	145.7	133.9, 133.2
<b>149</b>	148.4, 147.9	145.8	133.9, 133.3
<b>150</b>	148.4, 147.9	n.b. <sup>a</sup>	134.0, 133.4
<b>151</b>	148.4, 148.0	145.7	134.0, 133.4
<b>152</b>	148.4, 147.9	145.8	134.0, 133.4

Verbindung	$\delta$ (C-2'', C-5'', C-6'') [ppm]	$\delta$ (C-3/3', C-6/6') [ppm]	$\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) [ppm]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [ppm]
<b>147</b>	121.8, 116.1, 113.3	113.0	69.2, 69.1, 68.8, 67.2	14.0
<b>148</b>	121.8, 116.1, 113.3	113.1	69.2, 69.1, 68.8, 67.2	14.0
<b>149</b>	121.8, 116.1, 113.3	113.2	69.2, 69.1, 68.9, 67.3	14.1
<b>150</b>	121.8, 116.2, 113.4	n.b. <sup>a</sup>	69.3, 69.2	14.1
<b>151</b>	121.9, 116.2, 113.4	113.1	69.3, 69.2, 68.9	14.1
<b>152</b>	121.9, 116.2, 113.4	113.1	69.3, 69.2	14.1

a) Durch eine sehr geringe Intensität des Signals konnte die Verschiebung nicht eindeutig bestimmt werden

treten die Signale der direkt an Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen auf. Zwischen 14.1 und 14.0 ppm erscheint das Signal der endständigen Methylgruppen. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen zwischen 31.9 und 22.3 ppm.

Aufgrund der hohen Molekülmassen der Verbindungen **147 - 152** wurden die Massenspektren unter MALDI-TOF- und ESI-Bedingungen aufgenommen. Unter diesen Bedingungen können ausschließlich positiv geladene Ionen detektiert werden, so dass die beobachteten Signale den Kalium-Kronenether-Komplekationen entsprechen. Unter MALDI-TOF-Bedingungen sind die Komplex-Kationen allerdings nicht stabil, so dass zusätzlich Signale für die unkomplexierten Molekülionen sowie für deren Natriumaddukte, die durch Kationenaustausch mit den in der Matrix vorhandenen Ionen entstehen, detektiert werden. Unter den mildereren ESI-Bedingungen werden hingegen für alle Verbindungen die Ionen des Kaliumkomplexes beobachtet.

In den IR-Spektren erscheinen die Banden für die aliphatischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 2956 und 2856  $\text{cm}^{-1}$ . Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen treten als Banden zwischen 1605 und 1497  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Banden für die C-H-Deformationsschwingungen liegen zwischen 1469 und 1379  $\text{cm}^{-1}$ , die starken Banden der C-O-C-Valenz-

schwingungen befinden sich zwischen 1315 und 1124  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen erscheinen zwischen 1067 und 960  $\text{cm}^{-1}$ .

Der Konformationsunterschied zwischen den komplexierten und den unkomplexierten Kronenetherderivaten zeigt sich deutlich bei einem Vergleich der NMR-Spektren. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist die deutlichste Differenz in den Signalen für die Methylengruppen der Polyetherfunktionen zu erkennen. Die unkomplexierten Verbindungen **125 - 130** weisen zwei Multipletts zwischen 4.28 und 4.21 bzw. zwischen 4.10 und 4.03 ppm auf. Im Fall der komplexierten Verbindungen **147 - 152** liegt eine Entartung dieser Signale vor. Es ist nur ein Multiplett zwischen 4.29 und 4.23 ppm zu sehen. Dies deutet auf eine symmetrische Anordnung der Sauerstoffatome um das Metallkation in den Komplexen hin. Zusätzlich tritt für die aromatischen Protonen an der Dibenzo-18-krone-6-Funktion eine Hochfeldverschiebung von 0.06 ppm im Fall der Komplexe auf. Diese Verschiebung lässt sich mit dem Einfluss der Elektronenhülle des Kaliumions auf den aromatischen Ringstrom erklären und ist auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu beobachten. Hier liegt bei **147 - 152** das Signal der direkt an den Sauerstoff der Polyetherfunktionen gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome zwischen 145.8 und 145.7 ppm, während es bei **125 - 130** mit den Signalen der übrigen quartären aromatischen Kohlenstoffatome zwischen 148.4 und 147.6 ppm zusammenfällt. Das Signal der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome der Dibenzo-18-krone-6-Funktion verschiebt sich durch die Komplexierung von 115.9 - 115.7 ppm auf 113.2 - 113.0 ppm. Außerdem erfahren die Signale für die Methylengruppen der Polyetherfunktionen eine Verschiebung von 69.9 ppm auf 68.9 - 67.2 ppm, wobei davon auszugehen ist, dass bei **125 - 130** neben dem Signal bei 69.9 ppm ein weiteres Signal auftritt, welches mit den Resonanzen der direkt an den Sauerstoff der langkettigen Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen bei 69.3 - 69.0 ppm zusammenfällt.

#### 4.5.1. Untersuchung der mesogenen Eigenschaften der Kaliumiodidkomplexe (**147**) - (**152**)

Die mesogenen Eigenschaften der Verbindungen **147 - 152** wurden mit Hilfe von DSC- und polarisationsmikroskopischen Messungen untersucht. In den DSC-Messungen wurden zur Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Enthalpien von allen Derivaten je zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  aufgenommen. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der ersten Aufheizkurven sowie der Abkühlkurven von **147 - 152** zusammengefasst.

**Tabelle 23:** Ergebnisse der DSC-Messungen der Verbindungen **147 - 152**<sup>a</sup>

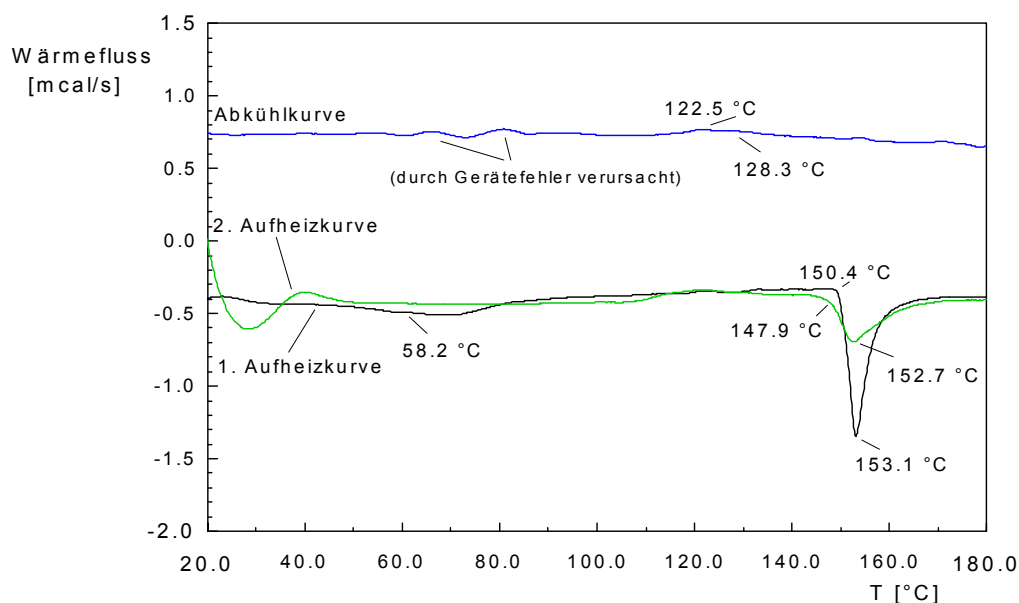
Verbindung	K	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	Col <sub>h</sub>	[°C (kJ·mol <sup>-1</sup> )]	I
<b>147</b> <sup>b</sup>	•	59 (13.2)	•	165 (39.3)	•
	—		•	133 (2.98)	•
<b>148</b> <sup>b</sup>	•	53 (15.5)	•	160 (42.1)	•
	•	76 (3.41)	•	143 (5.34)	•
<b>149</b> <sup>b</sup>	•	56 (21.7)	•	156 (40.7)	•
	—		•	136 (5.62)	•
<b>150</b> <sup>b</sup>	•	67 (22.7)	•	157 (38.0)	•
	—		•	146 (5.12)	•
<b>151</b> <sup>b</sup>	•	66 (24.3)	•	141 (7.91)	•
	—		•	126 (5.57)	•
<b>152</b> <sup>b</sup>	•	58 (13.9)	•	150 (37.7)	•
	—		•	136 (3.06)	•

a) •: Phase wird beobachtet; —: Phase kann nicht beobachtet werden

b) obere Zeile: 1. Aufheizkurve; untere Zeile: Abkühlkurve

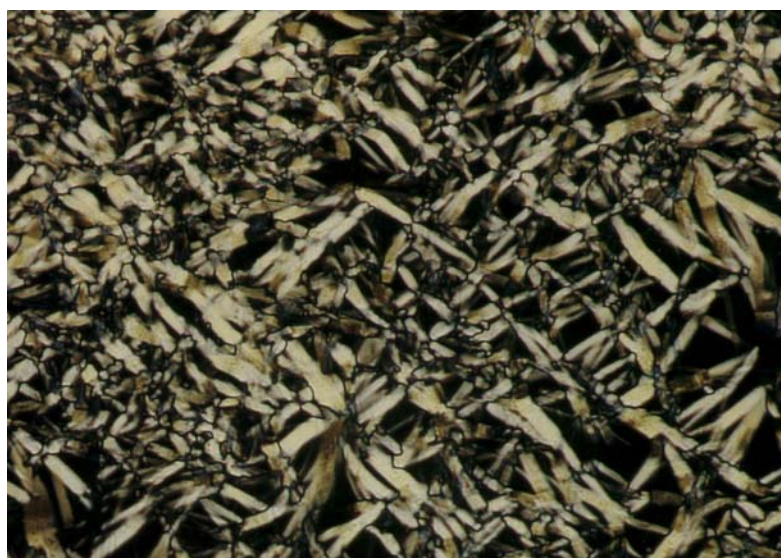
Bei allen Derivaten werden in der ersten Aufheizkurve zwei Phasenübergänge zwischen 53° und 67 °C bzw. zwischen 141° und 165 °C beobachtet. Hierbei verläuft der erste Phasenübergang jeweils über einen sehr großen Temperaturbereich von 20 - 30 K, so dass sich hier die angegebenen Temperaturen auf das Peakmaximum beziehen. Durch die geringe Geschwindigkeit dieser Phasenübergänge ist davon auszugehen, dass die gemessenen Enthalpien, die zwischen 10 und 25 kJ·mol<sup>-1</sup> liegen, kleiner sind als die tatsächlichen Werte. Der zweite Phasenübergang in den ersten Aufheizkurven von **147 - 152** verläuft jeweils schärfer als der erste und mit Enthalpien von *ca.* 40 kJ·mol<sup>-1</sup>. Polarisationsmikroskopisch konnte der bei niedrigeren Temperaturen auftretende Phasenübergang einem sehr langsamen Schmelzen in eine anisotrope flüssige Phase zugeordnet werden. Der zweite Phasenübergang entspricht einem Klärvorgang in die isotrope Schmelze. In den Abkühlkurven von **147 - 152** tritt jeweils ein Phasenübergang zwischen 126° und 146 °C auf, der wiederum über einen großen Temperaturbereich und daher mit niedrigen Enthalpien verläuft. Dies deutet auf eine kinetische Hemmung dieses Phasenüberganges, der durch Polarisationsmikroskopie der sehr langsamen Bildung einer Mesophase zugeordnet werden konnte, hin. Im Fall der Hexylverbindung **148** tritt zusätzlich ein zweiter Phasenübergang in der Abkühlkurve bei 76 °C auf, der einer Kristallisation entspricht. In den zweiten Aufheizkurven von **147 - 152** wird aufgrund einer kinetischen Hemmung der Phasenübergänge während des zweiten Aufheizvorganges jeweils nur der Klärpunkt beobachtet, wobei die Phasenübergangstemperaturen nahezu identisch mit denjenigen Werten der ersten Aufheizkurven sind,

die Enthalpien jedoch wiederum geringer ausfallen. In Abbildung 20 sind die DSC-Kurven des Decylderivates **152** beispielhaft dargestellt.



**Abbildung 20:** DSC-Kurven der Decylverbindung **152** (Heiz- und Kühlrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie wurden alle für die Verbindungen **147** - **152** in der DSC beobachteten Phasenübergänge beim Aufheizen und Abkühlen mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  reproduziert. Von allen Verbindungen konnten nach langsamem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit mit  $0,1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  sich sehr langsam bildende, für columnare Mesophasen typische fächerähnliche Texturen erhalten werden. Abbildung 21 zeigt als Beispiel die Textur des Octylderivates **150** unter gekreuzten Polarisatoren nach langsamem Abkühlen auf  $131,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 21:** Textur des Kaliumiodidkomplexes **150** bei  $131,3 \text{ } ^\circ\text{C}$  (Vergrößerung 1:200)

Im Vergleich zu den Werten der unkomplexierten Derivate **125 - 130** liegen die Phasenübergangstemperaturen der Schmelzpunkte der Kaliumiodidkomplexe **147 - 152** in einem ähnlichen Temperaturbereich. Die Phasenübergangstemperaturen der Klärpunkte sind hingegen deutlich erhöht. Demnach ist die von **147 - 152** gebildete columnare Mesophase verglichen mit der von **125 - 130** gebildeten Mesophase über einen signifikant größeren Temperaturbereich stabil. Dieses Ergebnis zeigt, dass die durch die Komplexierung verursachte und durch NMR-Spektroskopie nachgewiesene starrere Molekülkonformation der Komplexe **147 - 152** zu einer Stabilisierung der von den Kronenetherderivaten **125 - 130** gebildeten columnaren Mesophase führt. Wie im Fall von **125 - 130** konnte eine genaue Zuordnung der von **147 - 152** gebildeten Mesophasen durch Röntgenbeugungsexperimente nicht erfolgen, da unter den Messbedingungen keine stabilen Mesophasen erhalten wurden. Auch hier ist jedoch aufgrund von Texturvergleichen das Vorliegen einer hexagonal columnaren Mesophase wahrscheinlich.

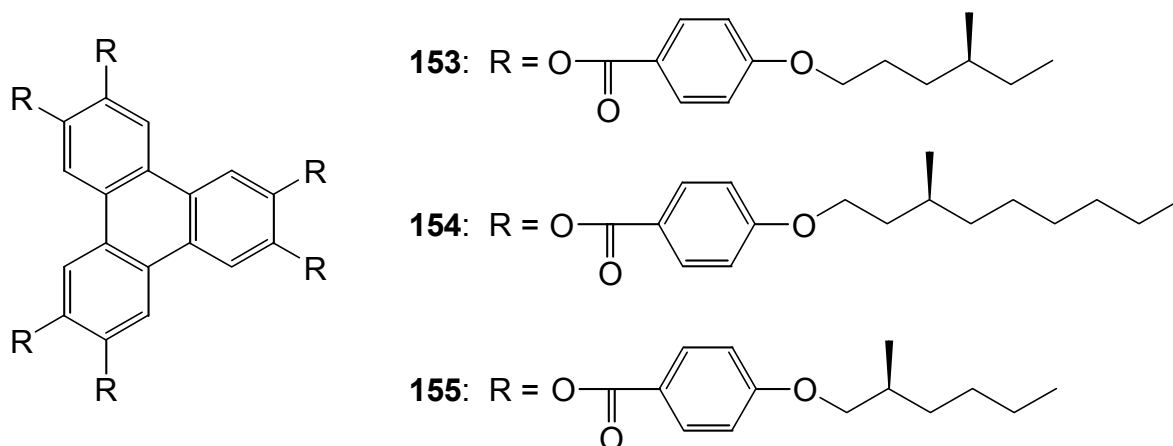
#### 4.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Teil der Arbeit wurden fünf Versuche zur Synthese des Kronenetherderivates **10**, das zur Verbindungsklasse der diskotischen Dimere gehört, unternommen. Trotz einer breiten Variation der Darstellungswege konnte **10** nicht erhalten werden, jedoch zeigt ein Synthesevorläufer für **10**, die Kronenetherverbindungen **125 - 130**, mesogenes Verhalten. Das Decylderivat **130** und das Nonylderivat **129** bilden stabile columnare Mesophasen zwischen 65° und 80 °C aus. Die kürzerkettigen Derivate **126 - 128** sind ebenfalls mesogen, jedoch können bei diesen Verbindungen nur bei schnellem Abkühlen unter dem Mikroskop instabile columnare Mesophasen beobachtet werden, die nach kurzer Zeit auskristallisieren. Im Fall der Pentylverbindung **125** ist die Mesophasenbildung beim Abkühlen so stark gehemmt, dass sie nicht mehr zu beobachten ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Komplexierung von **125 - 130** mit Kaliumiodid zu einer starrereren Konformation der Moleküle und damit zu einer Stabilisierung der von **125 - 130** gebildeten Mesophasen führt, was eine signifikante Erhöhung der Klärtemperaturen zur Folge hat. Die Kaliumiodidkomplexe **147 - 152** weisen einen sehr langsamen Schmelzvorgang in eine columnare Mesophasen bei *ca.* 70°C auf und klären bei *ca.* 150 °C in die isotrope Schmelze. Beim Abkühlen der Verbindung wird die Mesophase ebenfalls sehr langsam und über einen breiten Temperaturbereich gebildet. Eine genaue Zuordnung der von **125 - 130** und **147 - 152** gebildeten columnaren Mesophasen durch Röntgenbeugungsexperimente konnte nicht erfolgen.

## 5. Untersuchung des Einflusses von Chiralität auf die mesogenen Eigenschaften von Triphenylenen

### 5.1. Einführung

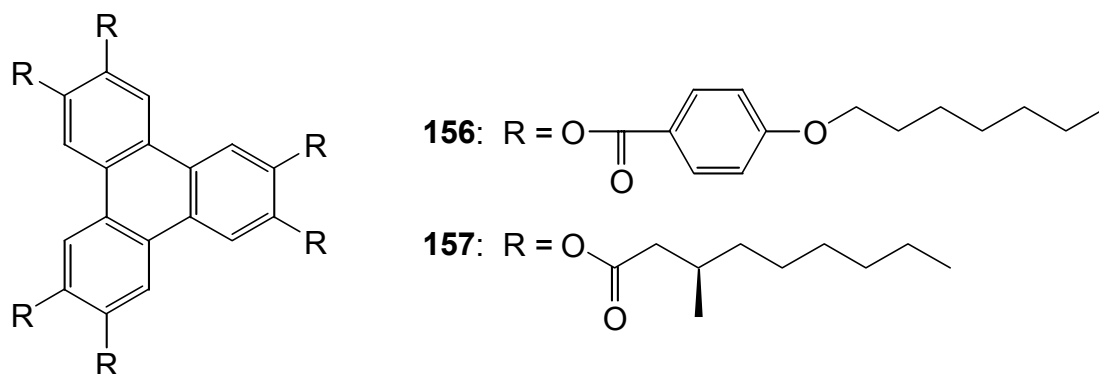
Der Einfluss von Chiralität auf das Phasenverhalten von calamitischen Flüssigkristallen ist seit dem Ende der sechziger Jahre intensiv untersucht worden, da die technisch bedeutendste Anwendung von Flüssigkristallen in Flachbildschirmen und LCD's zu einem großen Teil auf chiralen Mesogenen basiert.<sup>[23,29]</sup> Auf dem Gebiet der columnaren Mesogene hat das Phasenverhalten von chiralen Verbindungen bis heute noch keine derart signifikante Bedeutung erlangt. Die Erforschung von chiralen diskotischen Substanzen beschränkt sich im wesentlichen auf die Substanzklasse der Triphenylene, da diese die vielversprechendsten Eigenschaften im Hinblick auf elektrooptische Anwendungen zeigen.<sup>[19]</sup> Destrade gelang erstmals die Darstellung eines chiralen Triphenylenderivates **153** (Schema 58), das zwischen 193° und 247 °C eine chirale nematisch diskotische Phase ausbildet.<sup>[85]</sup> Diese Mesophase wird als N<sub>D</sub>\* bezeichnet und ist mit der cholesterischen Phase bei calamitischen Mesogenen vergleichbar. In der N<sub>D</sub>\*-Phase sind die Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die Molekülebenen senkrecht zur Schichtebene liegen. Die Schichten sind analog zur cholesterischen Phase helixartig gegeneinander verdreht.<sup>[86]</sup>



Schema 58

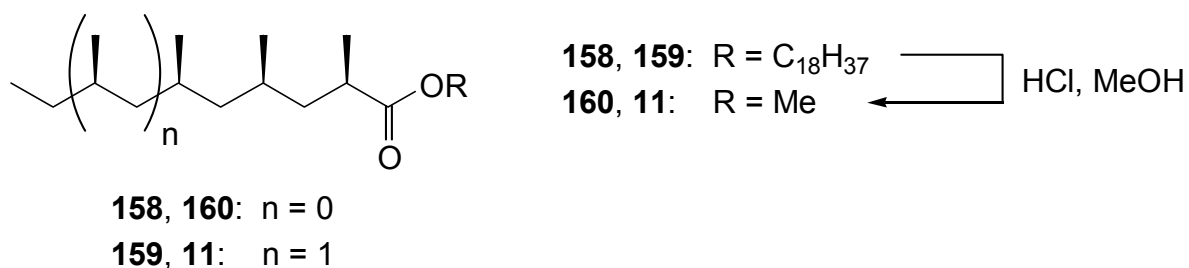
Die Bildung einer solchen chiralen Mesophase ist sehr stark von der Struktur der Verbindung abhängig. Im Vergleich zu **153** wird beim Triphenylenderivat **154** trotz Chiralität nur die Bildung einer rechtwinkligen columnaren Mesophase beobachtet. Verbindung **155** zeigt keinerlei mesogenes Verhalten. Neben **154** sind noch weitere chirale Triphenylene bekannt, die columnare Mesophasen, aber keine N<sub>D</sub>\*- oder andere chirale Phasen ausbilden.<sup>[87]</sup>

Ähnlich wie bei calamitischen Mesogenen ist es auch im Fall von diskotischen Verbindungen möglich, durch Dotierung eines columnaren Flüssigkristalls mit einer chiralen Verbindung  $N_D^*$ -Phasen zu induzieren. So führt eine Mischung des  $N_D$ -Phasen bildenden Triphenylens **156** (Schema 59) mit dem chiralen Triphenylen **157**, welches in Reinsubstanz columnare Mesophasen ausbildet, zur Entstehung einer  $N_D^*$ -Phase.<sup>[87c]</sup> Anders als bei calamitischen Verbindungen sind hier jedoch hohe Konzentrationen der chiralen Substanz (*ca.* 50%) sowie hohe Temperaturen zur Induktion einer chiralen Mesophase erforderlich.



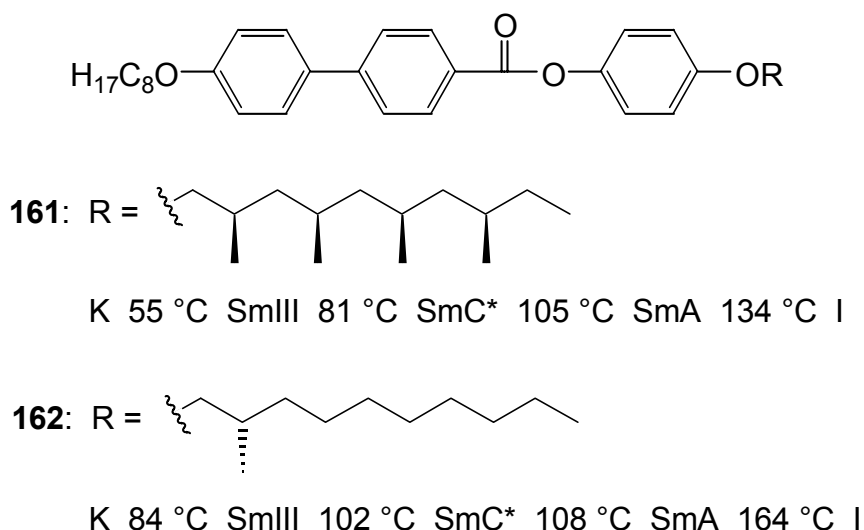
Schema 59

Ein Problem bei der Darstellung von chiralen Triphenylenderivaten ist der meist aufwendige Zugang zu den hierfür notwendigen chiralen Alkylsubstituenten bzw. deren synthetischen Vorläufern. Aus den Bürzeldrüsen einiger Enten- und Gänsearten lassen sich hingegen leicht große Mengen an chiralen, methylverzweigten Fettsäurederivaten isolieren. So gelang *Fortkamp* die Isolierung von (2*R*,4*R*,6*R*)-2,4,6-Trimethyloctansäurederivaten aus der Bürzeldrüse der Flugente *Cairina moschata*<sup>[88]</sup> und *Morr* die Isolierung von (2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyldecansäurederivaten aus der Bürzeldrüse der Hausgans *Anser a. f. domesticus*.<sup>[30]</sup> In den Bürzeldrüsen liegen diese Fettsäuren in Form der Octadecylester **158** und **159** vor (Schema 60), die durch Essigester aus den Drüsen extrahiert und durch Filtration über Kieselgel von leichten Verunreinigungen befreit werden können. Durch Umsetzung mit 5%iger methanolischer HCl-Lösung werden die Methylester **11** und **160** erhalten, die durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne aufgereinigt werden.<sup>[30b]</sup>



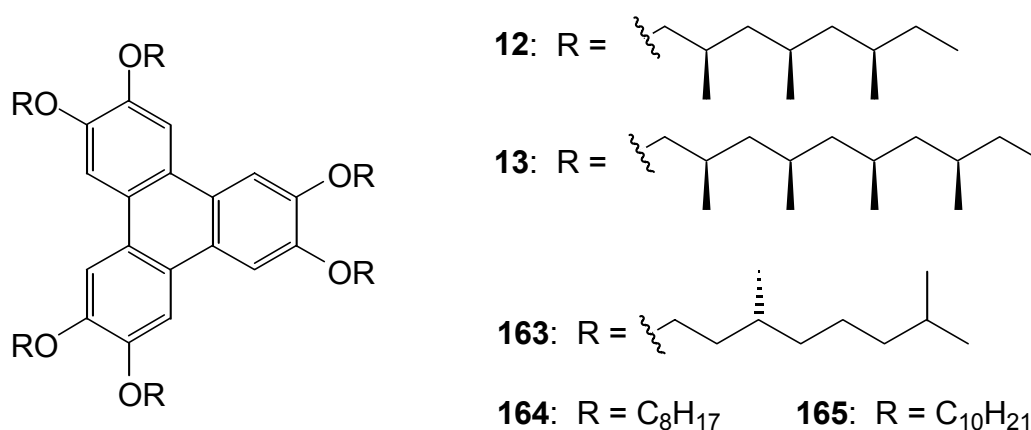
Schema 60

Derivate von **11** wurden schon als Seitenketten in calamitischen Flüssigkristallen eingesetzt (Schema 61). Bei Verbindung **161** führt deren Verwendung zu einer Stabilisierung der gebildeten SmC\*-Phase<sup>[5]</sup> im Vergleich zu dem Derivat **162** mit nur einer Methylverzweigung in den Alkylketten.<sup>[89]</sup>



### Schema 61

Ziel dieses Teils der Arbeit war es daher, die Triphenylenderivate **12** und **13** (Schema 62) darzustellen. Durch Vergleich mit dem Triphenylen **163**,<sup>[87a]</sup> das eine hexagonal columnare Mesophase zwischen 19° und 36°C ausbildet, sollte untersucht werden, ob die Verwendung der hochverzweigten Seitenketten auch hier zu einer Stabilisierung oder möglicherweise zu einer Modifikation der Mesophase führt.



### Schema 62

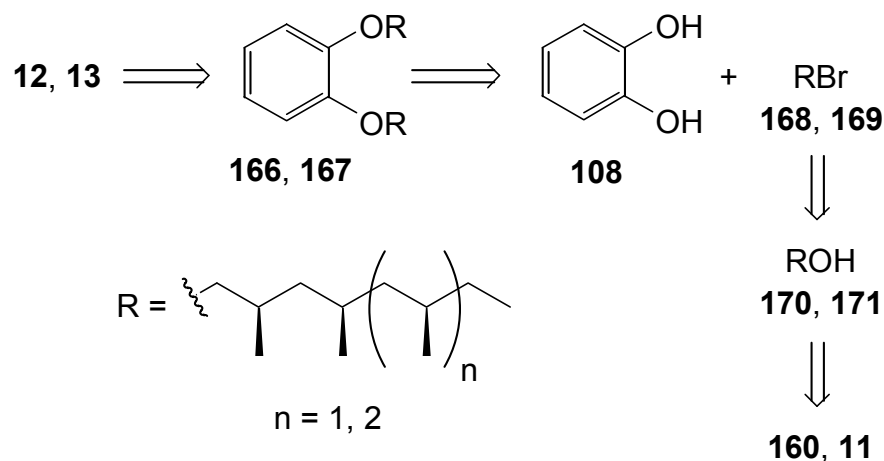
Weiterhin sollten Dotierungsexperimente von Hexaoctyloxytriphenylen **164** mit **12** sowie von Hexadecyloxytriphenylen **165** mit **13** durchgeführt und untersucht werden, inwieweit sich das



Phasenverhalten der Hexaalkyloxytriphenylene, die in Reinsubstanz hexagonal columnare Mesophasen ausbilden, durch Beimischung verschiedener Konzentrationen der chiralen Verbindungen **12** und **13** beeinflussen lässt.

## 5.2. Synthese der chiralen Triphenylenderivate (12) und (13)

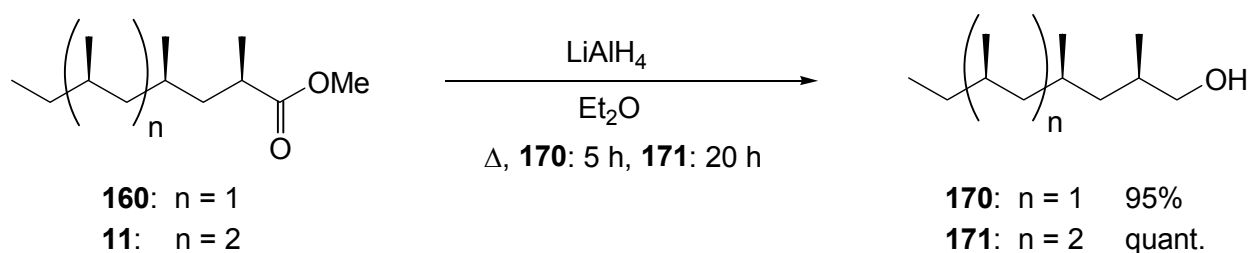
Eine retrosynthetische Analyse zeigt, dass die Triphenylene **12** und **13** durch eine oxidative Trimerisierung der 1,2-Dialkyloxybenzole **166** und **167** dargestellt werden können (Schema 63). Die Synthese von **166** und **167** kann durch Veretherung von Brenzkatechin **108** mit den Alkylbromiden **168** und **169** erfolgen. Die Bromide **168** und **169** können aus den Methylestern **11** und **160** durch Reduktion zu den Alkoholen **170** und **171** und anschließende Bromierung erhalten werden.



### Schema 63

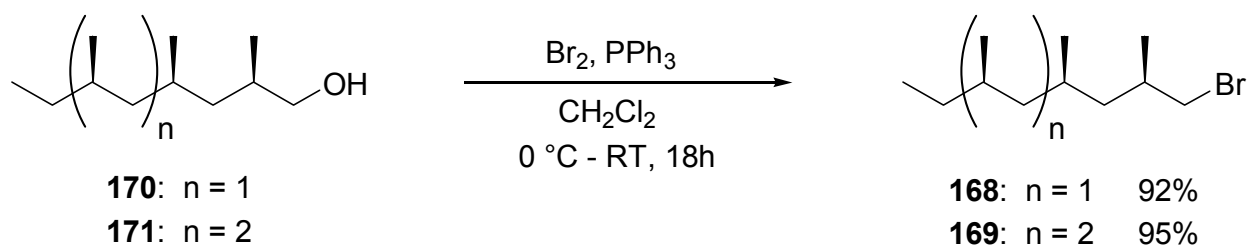
### 5.2.1. Synthese der Alkylbromide (168) und (169)

Nach Vorschriften von *Fortkamp* <sup>[88]</sup> und *Morr* <sup>[30b]</sup> wurde die Reduktion der Fettsäuremethylester **11** und **160** durch Umsetzung mit LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether unter Rückfluss durchgeführt (Schema 64). Die Alkohole **170** und **171** wurden ohne weitere Aufreinigung in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von 100% (laut GC) als farblose Flüssigkeiten erhalten.



Schema 64

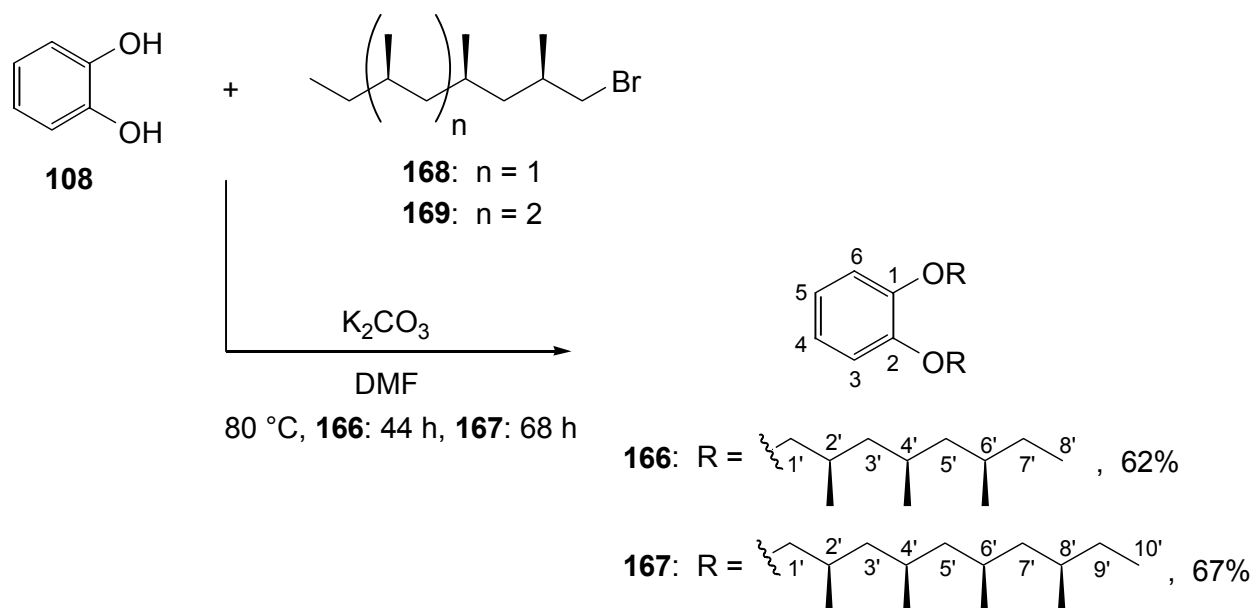
Wiley entwickelte eine Methode, nach der die Hydroxyfunktion von aliphatischen Alkoholen unter milden Reaktionsbedingungen durch Brom substituiert werden kann.<sup>[90]</sup> Dementsprechend wurden die Alkohole **170** und **171** bei 0 °C mit Brom und PPh<sub>3</sub> in Dichlormethan umgesetzt (Schema 65). Die Bromide **168** und **169** wurden in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von 98% (**168**) und 92% (**169**, laut GC) als farblose Flüssigkeiten erhalten.



Schema 65

### 5.2.2. Synthese der 1,2-Dialkyloxybenzole (**166**) und (**167**)

Die Darstellung der 1,2-Dialkyloxybenzole **166** und **167** erfolgte durch Veretherung von Brenzkatechin **108** mit den Alkylbromiden **168** und **169** in Dimethylformamid bei 80 °C unter Verwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base (Schema 66). Nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie wurden **166** und **167** in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von 99% (laut GC) in Form von farblosen Flüssigkeiten erhalten.



### Schema 66

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) von **166** und **167** überlagern sich die Signale der aromatischen Protonen und erscheinen in Form eines Singuletts bei 6.89 bzw. 6.88 ppm. Die Signale der diastereotopen Protonen an C-1' erscheinen bei unterschiedlichen Verschiebungen und spalten in Folge einer geminalen Kopplung sowie einer *cis*- bzw. *trans*-Kopplung zu zwei doppelten Dubletts bei 3.88 ppm sowie bei 3.71 bzw. 3.70 ppm auf. Als weitere charakteristische Signale treten für die verzweigten Methylgruppen durch Nachbarschaft zu je einem weiteren Proton Dubletts bei 1.08, 0.91 und 0.85 ppm für **166** und bei 1.07, 0.90, 0.85 und 0.83 ppm für **167** auf. Die Signale der endständigen Methylgruppen spalten durch Nachbarschaft zu einer Methylengruppe zum Triplet auf und liegen bei 0.87 ppm. Die Signale aller übrigen Protonen erscheinen in Form von Multipletts im aliphatischen Teil des Spektrums.

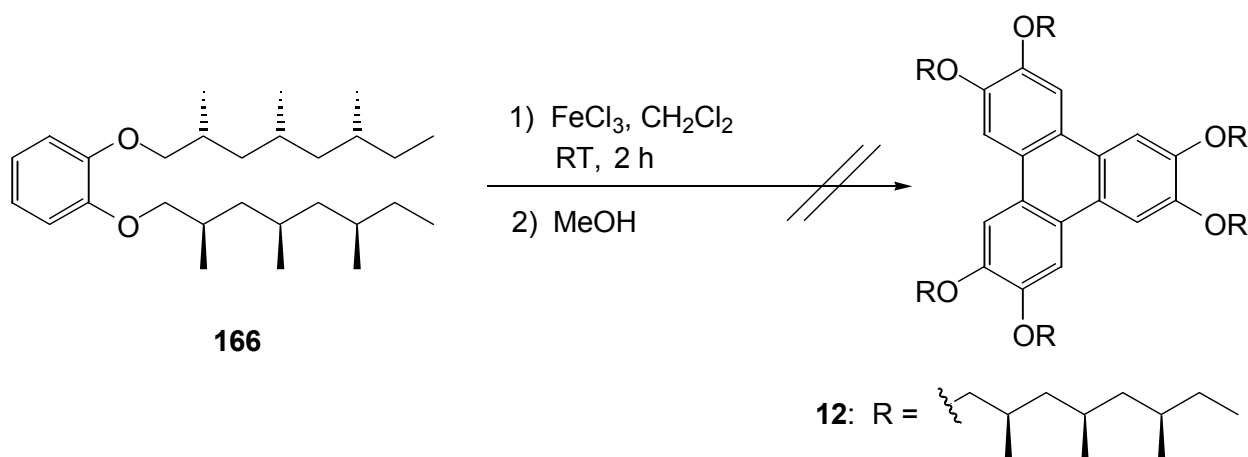
In den Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) liegen die Signale der quartären aromatischen Kohlenstoffatome bei 149.5 ppm. Bei 120.9 ppm sowie bei 113.9 bzw. 114.0 ppm erscheinen die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome. Die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen treten bei 74.2 ppm auf. Die Signale der übrigen Methylengruppen erscheinen bei 44.7, 41.7 und 28.9 ppm für **166** und bei 45.5, 44.6, 41.5 und 28.8 ppm für **167**. Die tertiären Kohlenstoffatome der Alkylketten treten als Signale bei 31.5, 30.8 und 27.5 ppm für **166** und bei 31.5, 30.8 und 27.5 ppm für **167** auf. Die verzweigten Methylgruppen erscheinen als Signale bei 21.0, 19.9, und 18.1 ppm für **166** und bei 21.1, 21.0, 20.0 und 18.2 ppm für **167**. Bei 11.1 ppm liegt das Signal der endständigen Methylgruppen.

In den Massenspektren (EI) tritt der Molekülpeak nicht als Basispeak auf. Stattdessen ist eine graduelle Abspaltung der Alkylketten aus dem Molekül zu erkennen, und der Basispeak entspricht dem Molekülfragment nach Abspaltung beider Alkylketten.

In den IR-Spektren treten neben den Banden der aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3085 und 2852  $\text{cm}^{-1}$  die Valenzschwingungsbanden der aromatischen Bindungen bei 1593 und 1506  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Banden für die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1463 und 1379  $\text{cm}^{-1}$  auf. Zwischen 1255 und 1121  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich zwischen 1031 und 737  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.3. Versuche zur Synthese der Triphenylene (12) und (13)

Zur oxidativen Trimerisierung von 1,2-Dialkyloxybenzolen zu hexaalkyloxysubstituierten Triphenylenen sind verschiedene Methoden bekannt, z.B. die Umsetzung mit Chloranil (Tetrachlorbenzochinon) in Schwefelsäure<sup>[91]</sup> bzw. mit  $\text{FeCl}_3$  in Schwefelsäure<sup>[92]</sup> oder die anodische Oxidation in Acetonitril.<sup>[93]</sup> Für diese Reaktionen sind jedoch recht aggressive Reaktionsbedingungen notwendig. Da im Fall der hier vorliegenden chiralen Alkylketten unter diesen Bedingungen die Gefahr einer Racemisierung besteht, wurde die oxidative Kupplung zunächst nach der Vorschrift von Boden<sup>[77]</sup> unter milderen Bedingungen durch Umsetzung von **166** mit  $\text{FeCl}_3$  für zwei Stunden in Dichlormethan bei Raumtemperatur und anschließender reduktiver Aufarbeitung mit Methanol versucht (Schema 67).

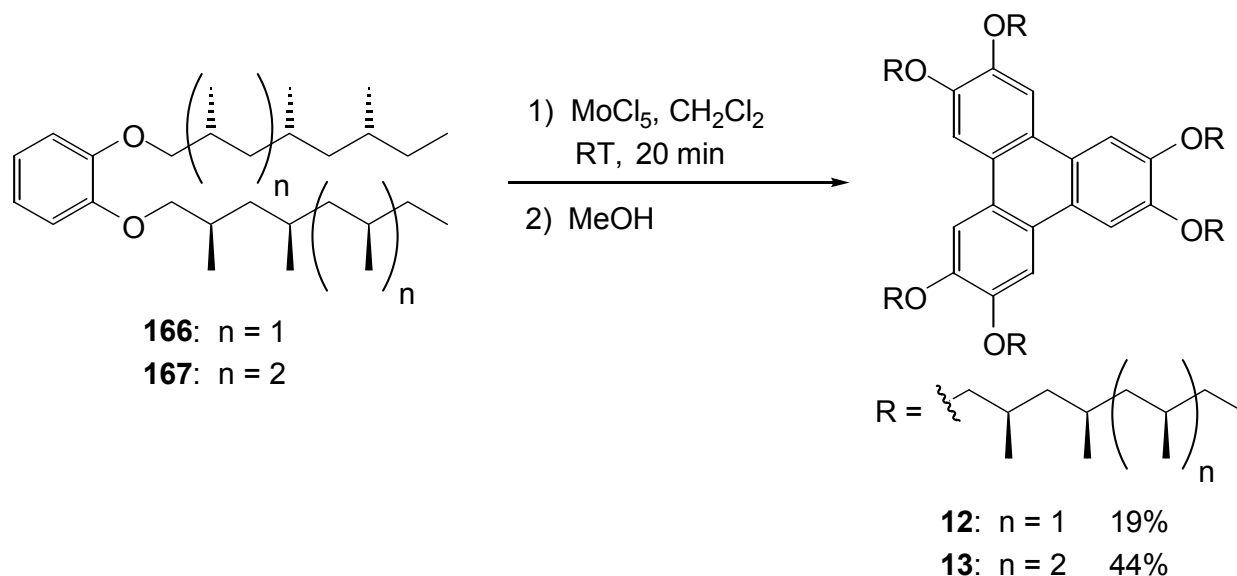


**Schema 67**

Dünnschichtchromatographisch konnte jedoch anstelle einer Produktbildung nur eine Zersetzung des Eduktes beobachtet werden.

*Kumar* stellte fest, dass durch Verwendung von  $\text{MoCl}_5$  anstelle von  $\text{FeCl}_3$  als Oxidationsmittel in der Trimerisierung die Aggressivität der Reaktionsbedingungen weiter verringert werden kann.<sup>[94]</sup> Zum einen ist  $\text{MoCl}_5$  ein Oxidationsmittel, das zwei Elektronen aufnehmen und somit äquimolar zum 1,2-Dialkyloxybenzol eingesetzt werden kann. Im Gegensatz dazu muss im Fall

von  $\text{FeCl}_3$  ein mindestens zweifacher Überschuss des Metallsalzes verwendet werden. Zum anderen wird die Reaktionszeit durch den Einsatz von  $\text{MoCl}_5$  auf zwanzig Minuten reduziert. *Waldvogel* zeigte, dass auf diese Weise auch mit empfindlichen funktionellen Gruppen wie z.B. Ketalen substituierte Benzole oxidativ trimerisiert werden können.<sup>[95]</sup> Daher wurden die 1,2-Dialkyloxybenzole **166** und **167** mit  $\text{MoCl}_5$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 68). Nach reduktiver Aufarbeitung mit Methanol und wiederholter Flash-Säulenchromatographie konnten die Triphenylene **12** und **13** jedoch nur in geringen Ausbeuten und mit



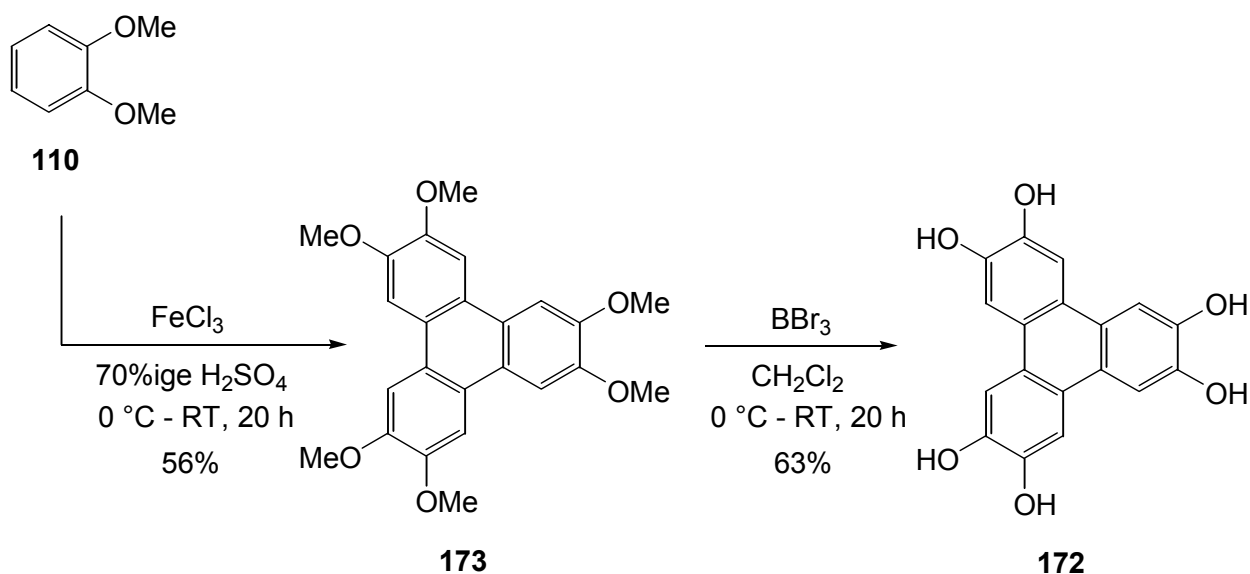
**Schema 68**

Reinheiten von nur *ca.* 90% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) in Form von farblosen Ölen erhalten werden. Die Charakterisierung von **12** und **13** wird in Kapitel 5.2.4. diskutiert. Die geringen Ausbeuten und Reinheiten lassen sich mit einer teilweisen Zersetzung des Eduktes während der Reaktion erklären. Darüber hinaus wird die säulenchromatographische Aufreinigung durch den geringen Unterschied der  $R_f$ -Werte von Edukt und Produkt und die zusätzliche starke Verzweigung der Alkylketten erheblich erschwert. Zur Erhöhung der Ausbeuten und Reinheiten von **12** und **13** wurde daher im Folgenden eine alternative Methode zur Darstellung dieser Verbindungen besprochen.

#### 5.2.4. Synthese von (12) und (13) auf einem alternativen Weg

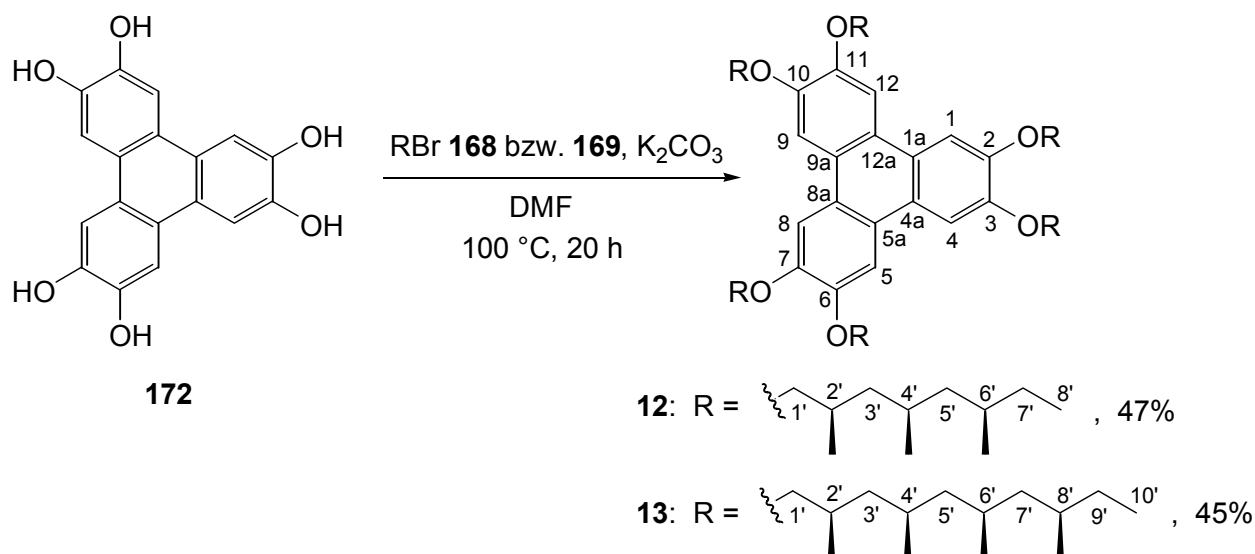
Neben einer oxidativen Trimerisierung von 1,2-Dialkyloxybenzolen können hexaalkyloxysubstituierte Triphenylene auch durch Alkylierung von 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen **172** dargestellt werden. Die Synthese von **172** erfolgte in zwei Stufen durch eine oxidative Trimerisierung von Veratrol **110** mit  $\text{FeCl}_3$  in 70%iger Schwefelsäure nach einer Vorschrift von *Naarmann*<sup>[92]</sup> (Schema 69) unter Bildung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytriphenylen **173** in

Form eines leicht violetten Feststoffes in einer Ausbeute von 56% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ). Eine anschließende Demethylierung von **173** mit  $\text{BBr}_3$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  in Dichlormethan lieferte **172** als leicht bläulichen Feststoff in einer Ausbeute von 63% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ).



### Schema 69

Durch Veretherung von **172** mit den Alkylbromiden **168** und **169** in Dimethylformamid bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base konnten die Triphenylene **12** und **13** in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) als farblose Öle erhalten werden (Schema 70).



### Schema 70

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) von **12** und **13** erscheinen die Signale der aromatischen Protonen in Form eines Singulett bei 7.82 ppm. Die Signale der diastereotopen Protonen an C-1' erscheinen bei unterschiedlichen Verschiebungen und spalten in Folge einer geminalen Kopplung sowie einer *cis*- bzw. *trans*-Kopplung zu zwei doppelten Dubletts bei 4.14 ppm und bei 3.96 ppm auf. Als weitere charakteristische Signale treten für die verzweigten Methylgruppen durch Nachbarschaft zu je einem weiteren Proton Dubletts bei 1.17 und 0.97 ppm für **12** und bei 1.18 und 0.97 ppm für **13** auf. Die übrigen Dubletts sind jeweils mit Multipletts anderer Protonen im aliphatischen Teil des Spektrums überlagert. Daher kann deren Verschiebung nicht exakt angegeben werden. Das gleiche gilt für die Triplets der endständigen Methylgruppen der Etherfunktionen. Die Signale aller weiteren Protonen erscheinen als Multipletts im aliphatischen Teil des Spektrums.

Im Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (100 MHz) erscheinen die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome bei 149.2 ppm. Bei 123.5 ppm befinden sich die Signale für die quartären aromatischen Kohlenstoffatome des zentralen Ringes. Die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome treten bei 106.9 ppm auf. Die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen erscheinen bei 74.4 bzw. 74.3 ppm. Die Signale der übrigen Methylengruppen befinden sich bei 44.7, 41.7 und 29.0 ppm für **12** und bei 45.4, 44.7, 41.4 und 28.8 ppm für **13**. Die tertiären Kohlenstoffatome der Alkylketten treten als Signale bei 31.5, 30.9 und 27.5 ppm für **12** und bei 31.6, 30.9 und 27.5 ppm für **13** auf. Die verzweigten Methylgruppen erscheinen als Signale bei 21.1, 19.9, und 18.2 ppm für **12** und bei 21.3, 21.0, 20.0 und 18.3 ppm für **13**. Bei 11.2 ppm liegt das Signal der endständigen Methylgruppen.

In den Massenspektren (EI) entsprechen die Basispeaks den Molekülpeaks. Außerdem ist eine graduelle Abspaltung aller Alkylketten aus den Molekülen zu erkennen.

In den IR-Spektren treten neben den Banden der aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3097 und 2726  $\text{cm}^{-1}$  die Valenzschwingungsbanden der aromatischen Bindungen bei 1617 und 1509  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Banden für die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1463 und 1379  $\text{cm}^{-1}$  auf. Zwischen 1263 und 1174  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich zwischen 1045 und 840  $\text{cm}^{-1}$ .

Das Phasenverhalten von **12** und **13** wurde mit Hilfe von DSC- und polarisationsmikroskopischen Messungen untersucht. Beide Verbindungen liegen bei Raumtemperatur in Form von farblosen isotropen Ölen vor. Beim Abkühlen mit 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  wird für **12** ein Phasenübergang bei  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet, der dem Schmelzpunkt der Verbindung entspricht. Bei  $-132\text{ }^\circ\text{C}$  tritt ein weiterer Phasenübergang auf, der einer Kristallumwandlung zugeordnet werden kann. Für Verbindung **13**

wurden entsprechende Phasenübergänge bei  $-38^{\circ}$  und  $-134^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Im Vergleich mit dem Triphenylen **162** zeigt sich, dass hier die zusätzlichen Methylverzweigungen in **12** und **13** eine Herabsetzung der Mesophasenstabilität verursachen.

### 5.3. Untersuchung des mesogenen Verhaltens von Hexaalkyloxytriphenylenmischungen mit (**12**) und (**13**)

Als nächstes wurden Mischungen der Hexaalkyloxytriphenylene **164** und **165** mit verschiedenen Konzentrationen der chiralen Verbindungen **12** und **13** durch Lösen der Substanzen in Dichlormethan und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum hergestellt. Hierbei erfolgte durch Analogie der entsprechenden Alkylkettenlängen die Mischung von **164** mit **12** und **165** mit **13**. Das Phasenverhalten der Mischungen wurde mit Hilfe von DSC- und polarisationsmikroskopischen Messungen untersucht. In den DSC-Messungen wurden zur Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Enthalpien von den (10:1)-, (5:1)- und (2:1)-Mischungen je zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  aufgenommen. Die Herstellung der (1:1)-Mischungen erfolgte in Form von Kontaktpräparaten auf einem Objektträger. Die Phasenübergangstemperaturen wurden in diesen Fällen durch Polarisationsmikroskopie ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Hexaoctyloxytriphenylen **164** weist eine hexagonal columnare Mesophase zwischen  $67^{\circ}$  und  $87^{\circ}\text{C}$  auf (Nr. 1).<sup>[78]</sup> Im Gegensatz dazu führt die Beimischung von **12** zu **164** zu einem Absinken der Phasenübergangstemperaturen und in den meisten Fällen zu einer Änderung des Phasenverhaltens (Nr. 2 - 13). Im Fall der (10:1)-Mischung konnte in den DSC-Messungen nur ein Schmelzvorgang beobachtet werden (Nr. 2 - 4). Unter dem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren wurde jedoch durch Abkühlen der isotropen Schmelze mit  $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  zwischen  $59^{\circ}$  und  $47^{\circ}\text{C}$  eine mosaikartige Textur mit sternförmigen Bereichen erhalten. Diese Textur ist in Abbildung 22 dargestellt und entspricht einer weichkristallinen G-Phase, die bis vor kurzem in der Literatur als smektische Phase (SmG) bezeichnet wurde.<sup>[5,96]</sup> Durch weiteres Abkühlen auf Raumtemperatur fand eine Kristallisation der Mischung statt. Die (5:1)-Mischung weist in der ersten Aufheizkurve eine Kristallumwandlung bei  $45^{\circ}\text{C}$  und einen Schmelzpunkt bei  $62^{\circ}\text{C}$  auf (Nr. 5). In der Abkühl- und der zweiten Aufheizkurve ist jeweils nur ein Phasenübergang zu beobachten, der mikroskopisch dem Schmelzpunkt der Mischung zugeordnet werden konnte (Nr. 6 und 7). Die (2:1)-Mischung zeigt dagegen monotropes mesogenes Verhalten. In der ersten Aufheizkurve tritt ein Schmelzpunkt bei  $46^{\circ}\text{C}$  und ein Klärpunkt bei  $58^{\circ}\text{C}$  auf (Nr. 8). Diese Phasenübergänge werden auch nach dem Abkühlen in der zweiten Aufheizkurve beobachtet, in der Abkühlkurve ist dagegen nur der Schmelzpunkt zu detektieren (Nr. 9 und 10). Durch



**Tabelle 24:** Ergebnisse der DSC-Messungen von **12** und **13** und deren Mischungen mit den Hexaalkyloxytriphenylenen **164** und **165**

Nr.	Verbindung(en)	Verhältnis	Vorgang	Temp. [°C] (Enthalpien [kJ·mol <sup>-1</sup> ])			
1	<b>164</b> <sup>a</sup>	—	1. Aufheizen	K	67	Col <sub>h</sub>	87 I
2	<b>164/12</b>	10:1	1. Aufheizen	K	56 (62.5)	I	
3	<b>164/12</b>	10:1	1. Abkühlen	I	44 (59.1)	G <sub>cr</sub> <sup>b</sup>	
4	<b>164/12</b>	10:1	2. Aufheizen	K	64 (79.4)	I	
5	<b>164/12</b>	5:1	1. Aufheizen	K <sub>1</sub>	45 (6.70)	K <sub>2</sub>	62 (64.8) I
6	<b>164/12</b>	5:1	1. Abkühlen	I	42 (56.9)	K <sub>1</sub>	
7	<b>164/12</b>	5:1	2. Aufheizen	K <sub>1</sub>	54 (60.9)	I	
8	<b>164/12</b>	2:1	1. Aufheizen	K	46 (0.80)	Col	58 (65.1) I
9	<b>164/12</b>	2:1	1. Abkühlen	I	37 (58.4)	K	
10	<b>164/12</b>	2:1	2. Aufheizen	K	48 (54.1)	Col	58 (2.10) I
11	<b>164/12</b>	1:1	1. Aufheizen <sup>c</sup>	K	47	Col	67 I
12	<b>164/12</b>	1:1	1. Abkühlen <sup>c</sup>	I	66	Col	51 K
13	<b>164/12</b>	1:1	2. Aufheizen <sup>c</sup>	K	47	Col	60 I
14	<b>12</b>	—	1. Aufheizen	K <sub>1</sub>	-132 (38.0)	K <sub>2</sub>	-36 (5.20) I
15	<b>165</b> <sup>a</sup>	—	1. Aufheizen	K	58	Col <sub>h</sub>	69 I
16	<b>165/13</b>	10:1	1. Aufheizen	K <sub>1</sub>	54 (11.9)	K <sub>2</sub>	58 (81.1) I
17	<b>165/13</b>	10:1	1. Abkühlen	I	46 (73.5)	K <sub>1</sub>	
18	<b>165/13</b>	10:1	2. Aufheizen	K <sub>1</sub>	57 (76.1)	I	
19	<b>165/13</b>	5:1	1. Aufheizen	K <sub>1</sub>	53 (32.7)	K <sub>2</sub>	57 (84.4) I
20	<b>165/13</b>	5:1	1. Abkühlen	I	45 (72.0)	K <sub>1</sub>	
21	<b>165/13</b>	5:1	2. Aufheizen	K <sub>1</sub>	56 (75.5)	I	
22	<b>165/13</b>	2:1	1. Aufheizen	K <sub>1</sub>	44 (88.2)	K <sub>2</sub>	52 (93.3) I
23	<b>165/13</b>	2:1	1. Abkühlen	I	41 (72.7)	K <sub>1</sub>	
24	<b>165/13</b>	2:1	2. Aufheizen	K <sub>1</sub>	53 (73.3)	I	
25	<b>165/13</b>	1:1	1. Aufheizen <sup>c</sup>	K	48	Col	72 I
26	<b>165/13</b>	1:1	1. Abkühlen <sup>c</sup>	I	66	Col	42 K
27	<b>165/13</b>	1:1	2. Aufheizen <sup>c</sup>	K	47	Col	71 I
28	<b>13</b>	—	1. Aufheizen	K <sub>1</sub>	-134 (23.4)	K <sub>2</sub>	-37 (6.60) I

a) Literaturdaten aus [78]

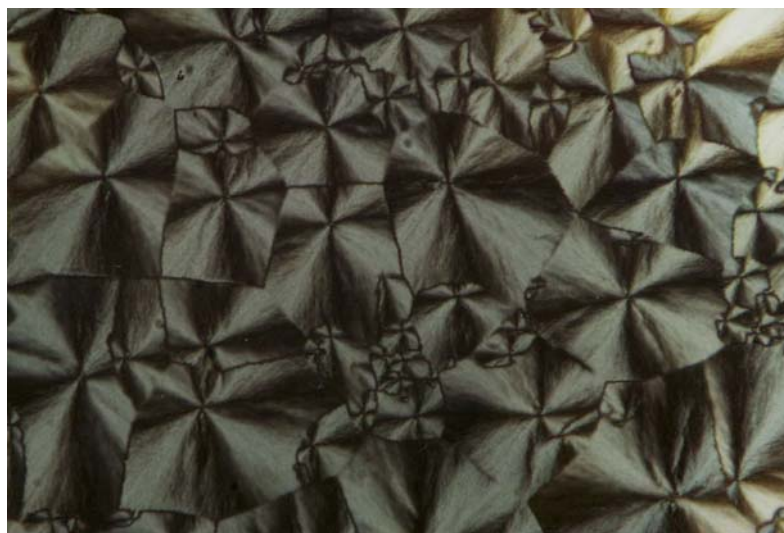
b) s. [5], [96]

c) Die angegebenen Phasenübergangstemperaturen wurden durch Polarisationsmikroskopie ermittelt.

schnelles Abkühlen mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  konnte zwischen  $58^\circ$  und  $48^\circ \text{C}$  unter dem Polarisationsmikroskop eine fächerförmige Textur mit faserartigen Bereichen erhalten werden, die einer columnaren Mesophase entspricht. Diese Textur ist in Abbildung 23 dargestellt.



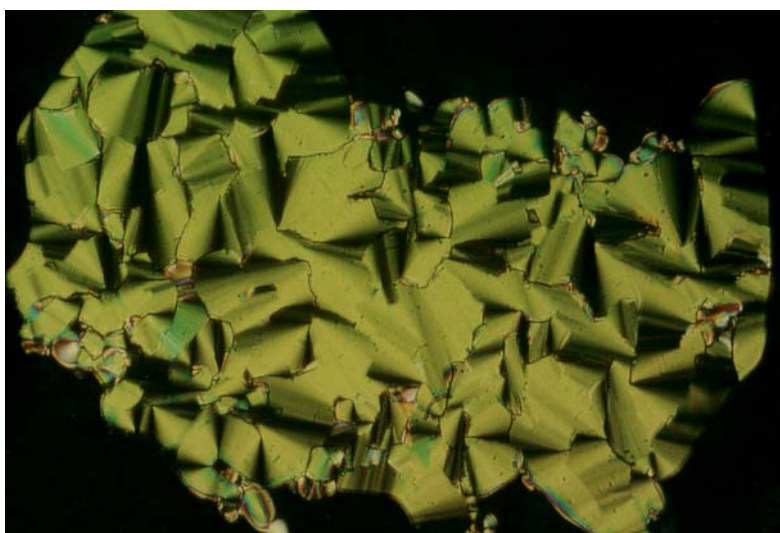
**Abbildung 22:** Textur der (10:1)-Mischung von **164** und **12** bei  $50.0^\circ \text{C}$  (Vergrößerung 1:200)



**Abbildung 23:** Textur der (2:1)-Mischung von **164** und **12** bei  $51.0^\circ \text{C}$  (Vergrößerung 1:200)

Bei der (1:1)-Mischung von **164** und **12** wird unter dem Mikroskop enantiotropes Phasenverhalten beobachtet (Nr. 11 - 13). Sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen tritt eine Mesophase auf. Von dieser Mesophase wurde beim Abkühlen zwischen  $66^\circ$  und  $51^\circ \text{C}$  wiederum eine fächerförmige Textur erhalten, die für columnare Mesophasen charakteristisch ist.

Auch im Fall des Hexadecyloxytriphenylens **165**, welches eine columnar hexagonale Mesophase zwischen 58° und 69 °C ausbildet (Nr. 15),<sup>[78]</sup> führt eine Beimischung des chiralen Triphenylens **13** zu einer erheblichen Veränderung des Phasenverhaltens. Die (10:1)-, (5:1)- und (2:1)-Mischung ist jeweils nicht mesogen. In den ersten Aufheizkurven wird eine Kristallumwandlung und ein Schmelzprozess beobachtet (Nr. 16, 19 und 22). In den Abkühlkurven tritt eine Kristallisation der Mischungen auf (Nr. 17, 20 und 23), und in den zweiten Aufheizkurven können nur die Schmelzpunkte detektiert werden (Nr. 18, 21 und 24). Im Fall des (1:1)-Kontaktpräparates von **165** und **13** hingegen wurde wie bei der entsprechenden Mischung von **164** und **12** unter dem Polarisationsmikroskop mesogenes Verhalten beobachtet (Nr. 25 - 27). Beim Aufheizen tritt zwischen 48° und 72 °C eine Mesophase auf, und beim Abkühlen mit 1 K·min<sup>-1</sup> wurde auch hier zwischen 66° und 42 °C eine für hexagonal columnare Mesophasen typische fächerförmige Textur erhalten, die in Abbildung 24 dargestellt ist.



**Abbildung 24:** Textur der (1:1)-Mischung von **165** und **13** bei 56.2 °C (Vergrößerung 1:200)

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die Beimischung einer hohen Konzentration der chiralen Triphenylene **12** und **13** zu den Hexaalkyloxytriphenylenen **164** und **165** stabile Mesophasen gebildet werden. Bei diesen Mesophasen handelt es sich jedoch nicht um chirale, sondern um columnare Mesophasen. Eine genaue Zuordnung dieser Phasen durch Röntgenbeugungsexperimente konnte nicht erfolgen, da unter den Messbedingungen keine stabilen Mesophasen erhalten wurden.

#### 5.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

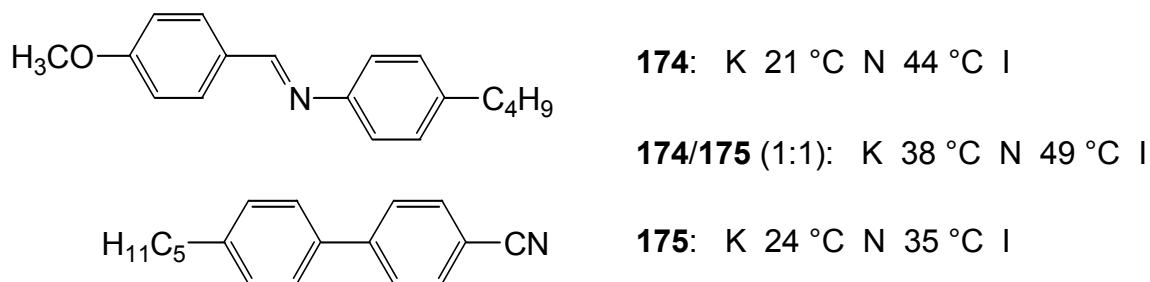
Durch den leichten Zugang zu chiralen, methylverzweigten Alkylketten aus den Bürzeldrüsen einiger Geflügelarten konnte die Synthese der chiralen Triphenylene **12** und **13** durchgeführt

werden. Die Verbindungen **12** und **13** sind nicht mesogen. Durch Beimischung hoher Konzentrationen von **12** und **13** zu den hexaalkyloxysubstituierten Triphenylenen **164** und **165** werden jedoch columnare Mesophasen induziert. Die Phasenübergangstemperaturen dieser Mesophasen sind hierbei im Vergleich zu denen der von **164** und **165** gebildeten hexagonal columnaren Phasen zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Im Fall der (1:1)-Mischung von **165** und **13** verläuft die Mesophase zusätzlich über einen breiteren Temperaturbereich.

## 6. Mesogene Tetrathiafulvalen-Derivate als Donorsysteme in Charge-Transfer-Komplexen

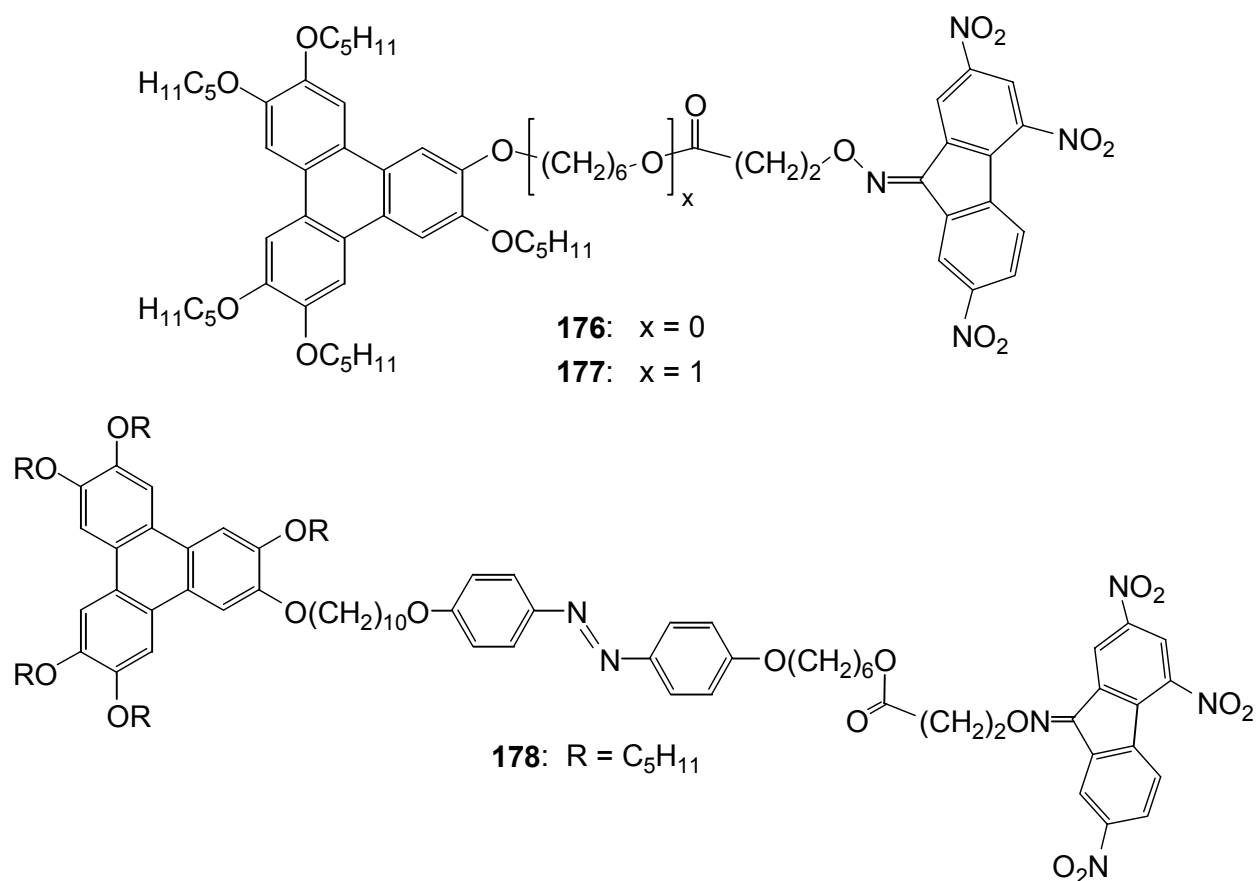
### 6.1. Einführung

Komplexe, die durch Mischen einer elektronenreichen Verbindung (Elektronendonator) mit einer elektronenarmen Verbindung (Elektronenakzeptor) entstehen, werden als Charge-Transfer-Komplexe bezeichnet, da die Bindungsenergie einer teilweisen Ladungsübertragung vom Donor zum Akzeptor zuzuschreiben ist. Flüssigkristalline Charge-Transfer-Komplexe sind seit 1968 bekannt.<sup>[97]</sup> Park stellte erstmals 1975 fest, dass bei einer (1:1)-Mischung des calamitischen Elektronendonors **174** mit dem Elektronenakzeptor **175** die Phasenübergangstemperaturen von Schmelz- und Klärpunkt im Vergleich zu den Werten der reinen Verbindungen erhöht werden (Schema 71).<sup>[98]</sup>



**Schema 71**

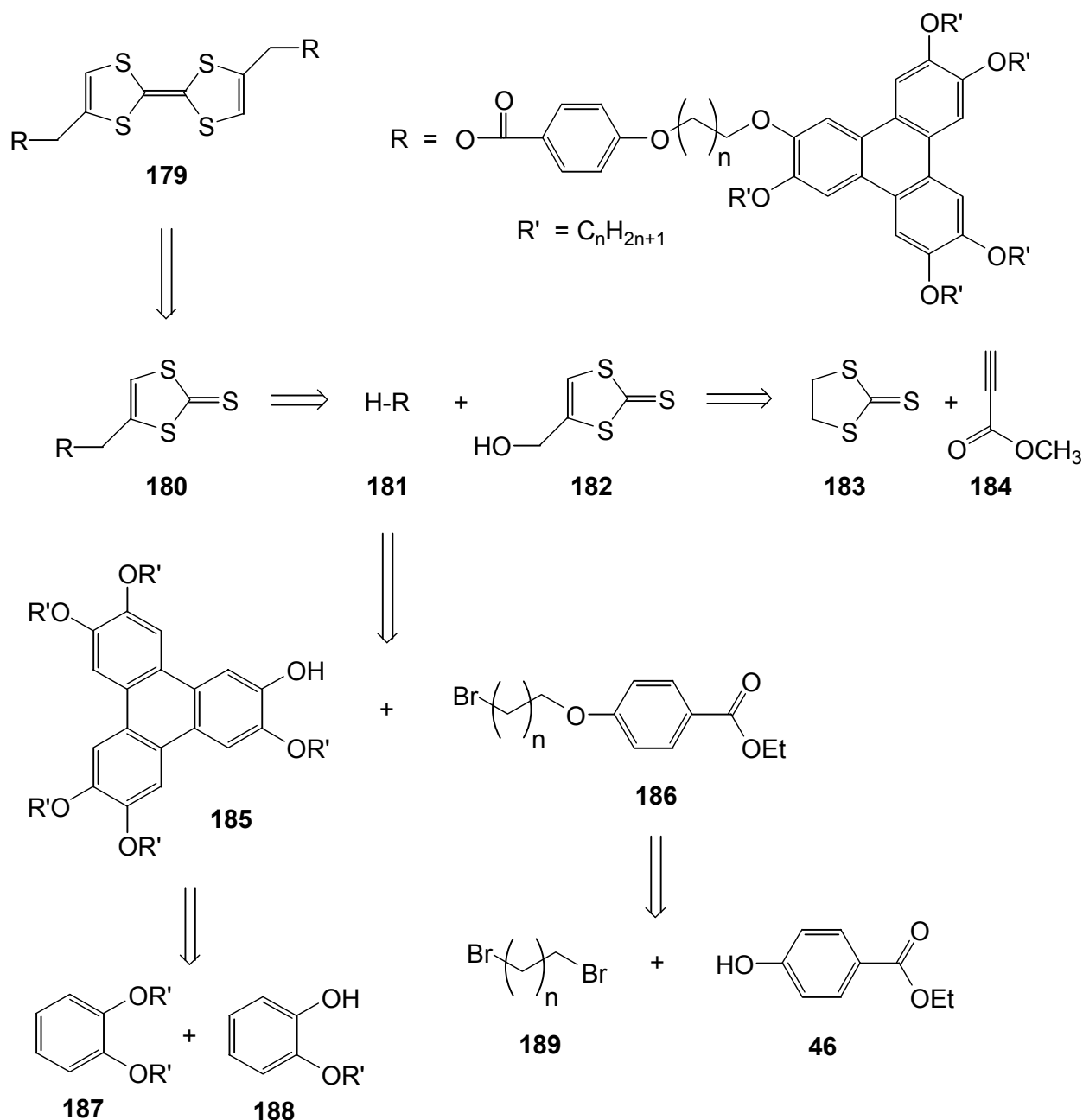
Im Fall von columnaren Verbindungen ist ein noch größerer Effekt von Charge-Transfer-Wechselwirkungen auf die mesomorphe Selbstorganisation der Moleküle zu erwarten, da die Möglichkeit des abwechselnden Übereinanderstapelns von Donor- und Akzeptormolekülen besteht. Dennoch hat dieses Forschungsgebiet erst in der letzten Zeit größere Bedeutung erlangt.<sup>[47a]</sup> Hierbei wurden zunächst Mischungen von columnaren Elektronendonoren wie hexaalkyloxysubstituierten Triphenylenen mit Elektronenakzeptoren wie 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) oder Tetracyano-1,4-quinodimethan (TCNQ) untersucht. Es wurde festgestellt, dass in diesen Fällen durch die Ausbildung von intermolekularen Charge-Transfer-Wechselwirkungen Mesophasen induziert bzw. bestehende Mesophasen modifiziert werden können.<sup>[31,66b,99]</sup> Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde eine Reihe von diskotischen Dimeren dargestellt, in denen Donor und Akzeptor intramolekular über einen Spacer verknüpft sind.<sup>[32,100]</sup> Ringsdorf gelang erstmals die Synthese von derartigen Molekülen (Schema 72).<sup>[32b,100c]</sup> Die Verbindungen **176** und **177** bilden Mesophasen, die über einen großen Temperaturbereich stabil sind. Die Schmelzpunkte liegen um 25 °C, die Klärpunkte um 240° - 260 °C. In der Mesophase liegt eine columnare Anordnung der Moleküle vor, wobei innerhalb eines Stapels Donor- und Akzeptoreinheiten abwechselnd aufeinander folgen.<sup>[32]</sup>



### Schema 72

Ein aktuelles Beispiel für ein Donor-Akzeptor-Dimer ist die von *Wendorff* dargestellte Verbindung **178** (Schema 72), in die eine Azobenzoleinheit zur möglichen Verwendung in der optischen Datenspeicherung eingebaut wurde.<sup>[100a]</sup>

Die beschriebenen inter- oder intramolekular auftretenden Charge-Transfer-Wechselwirkungen können möglicherweise durch äußere Einflüsse wie z.B. das Anlegen eines elektrischen Feldes oder Lichteinstrahlung beeinflusst werden. Hierdurch ist eine weitere Modifikation, d.h. Schaltung, bzw. Induzierung von Mesophasen denkbar. In der Mehrzahl der bekannten Donor-Akzeptor-Dimere dient ein hexaalkyloxysubstituiertes Triphenylen sowohl als mesogene Struktureinheit als auch als Elektronendonator. Ziel dieses Teils der Arbeit war es, ein neuartiges Donorsystem **179** darzustellen, in dem eine Tetrathiafulvaleneinheit als Elektronendonator und zwei Triphenylene als mesogene Struktureinheiten fungieren (Schema 73). Die Verbindung **179** kann analog zu columnar mesogenen Tetrathiafulvalen-Derivaten, die von *Serrano*<sup>[33]</sup> synthetisiert wurden (s. Kap. 6.2.), durch eine  $Co_2(CO)_8$ -vermittelte Kupplung von Verbindung **180** dargestellt werden (Schema 73). Das Derivat **180** kann durch eine Veresterung der Carbonsäure **181** mit dem Alkohol **182** aufgebaut werden. Die Darstellung von **182** kann in zwei Schritten aus Ethyltrithiocarbonat **183** und Propiolsäuremethylester **184** erfolgen. Ebenfalls in zwei Schritten kann das Carbonsäurederivat **181** aus dem Triphenylen **185** und dem Carbonsäure-

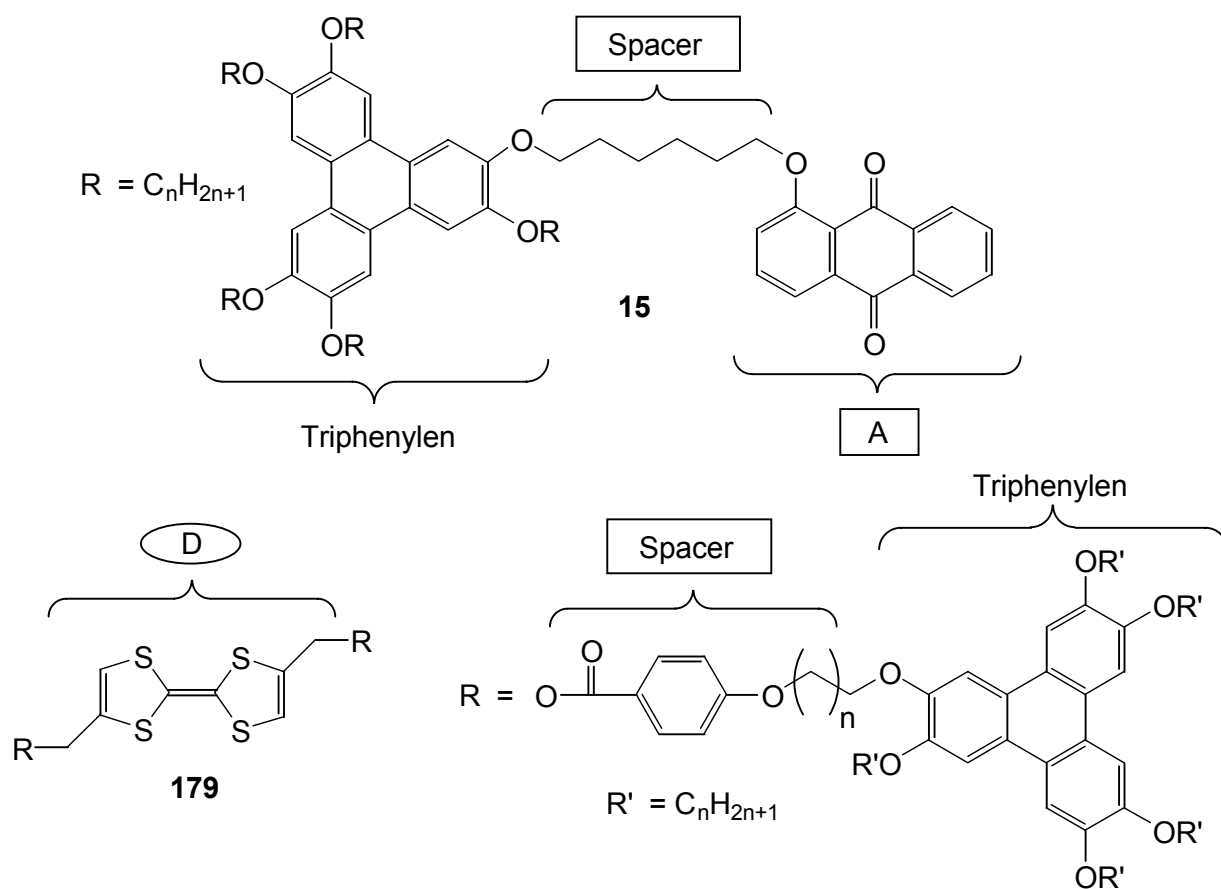


Schema 73

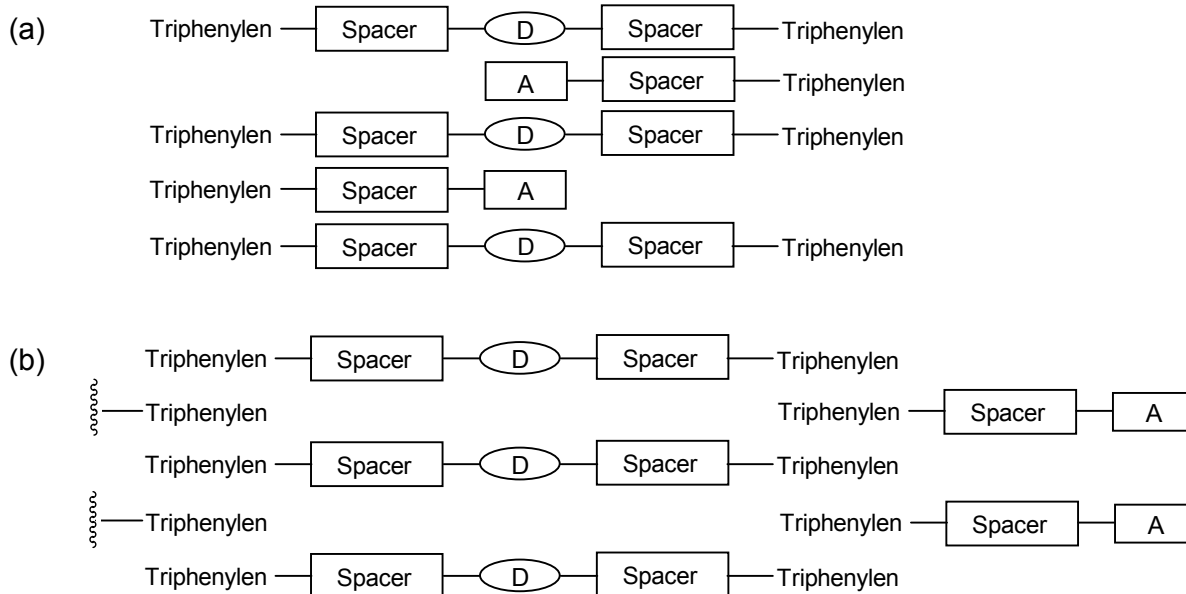
ester **186** aufgebaut werden. In Abwandlung der Vorschrift von *Schulte* <sup>[40a]</sup> kann das Triphenylen **185** durch eine oxidative Trimerisierung des 1,2-Dialkyloxybenzols **187** mit dem 2-Alkyloxyphenol **188** dargestellt werden.<sup>[32a]</sup> Durch eine Veretherung von 4-Hydroxybenzoesäureethylester **46** mit einem 1,4-Dibromalkan **189** kann die Darstellung von **186** erfolgen.

Nach Untersuchung der mesogenen und Redox-Eigenschaften von **179** sollten äquimolare Mischungen mit dem Akzeptorsystem **15** <sup>[8a]</sup> (Schema 74) hergestellt und auf mesogenes Verhalten, Redox-eigenschaften und die oben beschriebene Schaltbarkeit untersucht werden. Mögliche Anordnungen der Moleküle im Kristall bzw. in der Mesophase sind in Schema 74 dargestellt. Es

sollte untersucht werden, ob durch elektronische oder Lichteinflüsse eine Schaltung zwischen den verschiedenen Anordnungen (a) und (b) möglich ist.



#### Mögliche Anordnungen der Donor-Akzeptor-Systeme

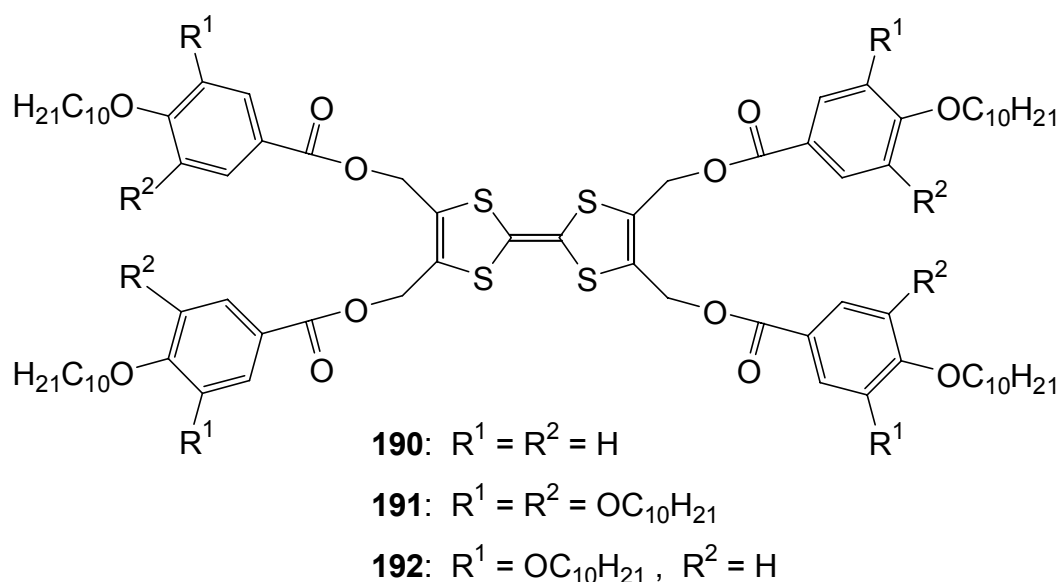


**Schema 74**



## 6.2. Alkyloxybenzoesäuresubstituierte Tetrathiafulvalene als mögliche Donorsysteme in Charge-Transfer-Komplexen

*Serrano* gelang die Darstellung der Tetrathiafulvalen-Derivate **190** und **191** (Schema 75) und stellte fest, dass Verbindung **191**, in der eine zentrale Tetrathiafulvalen-Einheit mit vier alkyloxysubstituierten Gallussäureeinheiten in der Peripherie verestert ist, columnar mesogene Eigenschaften aufweist.<sup>[33]</sup> Daher sollten vor der Synthese von **179** zunächst die Verbindungen **190** und **191** sowie zusätzlich Verbindung **192** mit 3,4-Didecyloxybenzoesäureeinheiten in der Peripherie durch eine im Vergleich zu *Serrano* alternative konvergente Synthesestrategie dargestellt und durch Mischen mit dem Triphenylen-Anthrachinon-Dimer **15** im Hinblick auf eine Verwendung als Donorsystem untersucht werden. Neben einer Untersuchung der mesogenen Eigenschaften von **192** war von Interesse, ob durch Mischen mit **15** im nicht-mesogenen Derivat **190** Mesophasen erzeugt bzw. die von **191** und **192** gebildeten Mesophasen modifiziert werden können.

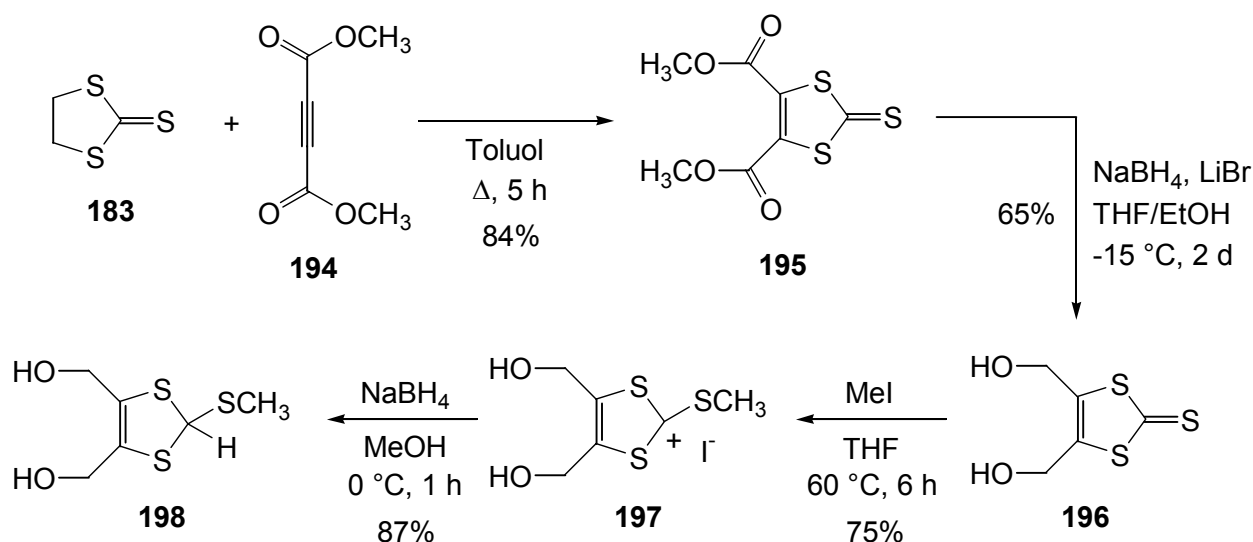


**Schema 75**

Die Darstellung von **190** - **192** sollte hierbei analog zur Synthese der Tetraphenylethen-Derivate **25** - **31** (s. Kap. 3.3.) durch Veresterung von 2,3,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)tetrathiafulvalen **193** (Schema 77) mit dem entsprechenden Benzoesäurederivat **35**, **36** bzw. **42** erfolgen.

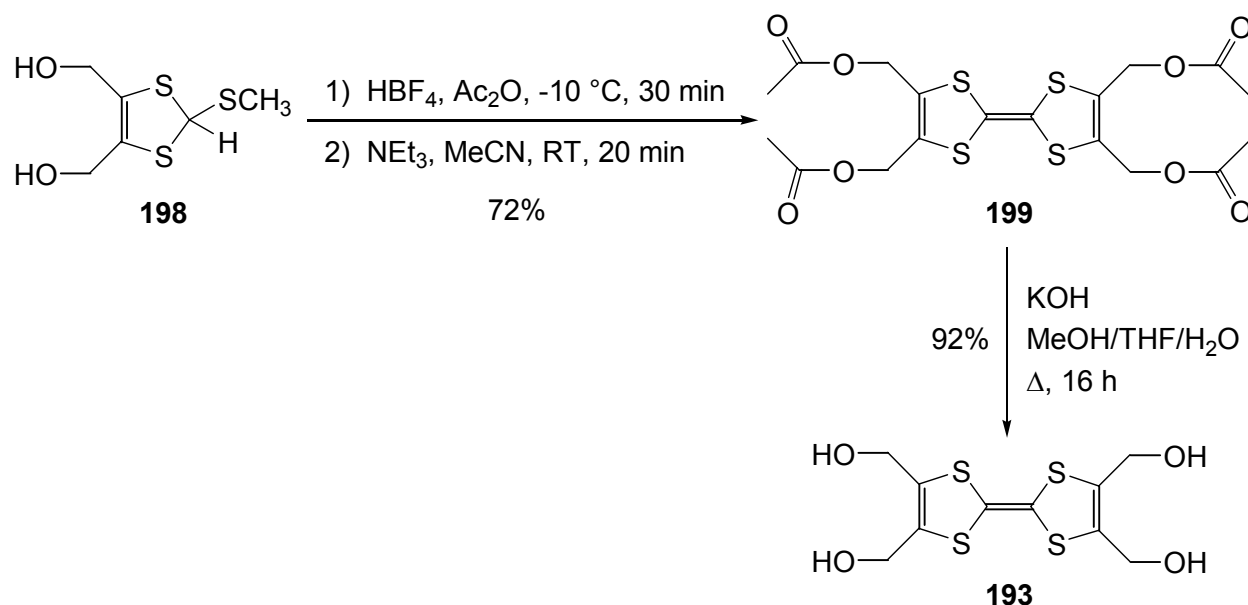
### 6.2.1. Darstellung von 2,3,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)tetrathiafulvalen (**193**)

Nach einer Vorschrift von *O'Connor*<sup>[101]</sup> wurde zunächst Ethylentrithiocarbonat **183** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **194** in Toluol unter Rückfluss umgesetzt (Schema 76),



Schema 76

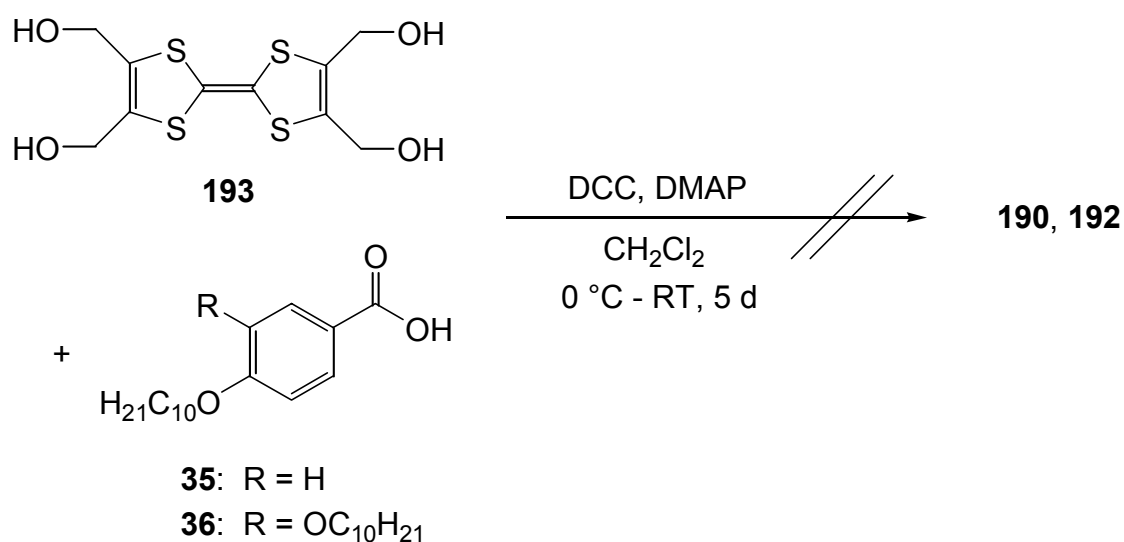
woraufhin der Dimethylester **195** in einer Ausbeute von 84% und mit einer Reinheit von 98% (laut GC) in Form eines gelben Feststoffes erhalten wurde. Durch Reduktion von **195** mit NaBH<sub>4</sub> bei -15 °C in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Ethanol (2:1) nach einer Vorschrift von Jeppesen<sup>[102]</sup> (Schema 76) konnte 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiol **196** in einer Ausbeute von 65% und mit einer Reinheit von *ca.* 90% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als gelb-oranger Feststoff erhalten werden. Im Verlauf der Reduktion wird die im Molekül enthaltene C=C-Doppelbindung zu einem geringen Anteil reduziert. Der dadurch entstehende gesättigte Ester ist durch Säulenchromatographie nicht vollständig abzutrennen, wodurch die geringe Reinheit von **196** zu erklären ist. Diese stört jedoch die weiteren Reaktionsschritte zum Aufbau von **193** nicht, die nach Vorschriften von Fox<sup>[103]</sup> durchgeführt wurden. Durch Umsetzung des Alkohols **196** mit Methyljodid in Tetrahydrofuran bei 60 °C (Schema 76) konnte das Iodid **197** in einer Ausbeute von 75% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als hellgelber Feststoff erhalten werden. Eine Reduktion von **197** mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol bei 0 °C lieferte Verbindung **198** in einer Ausbeute von 87% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) in Form eines farblosen Feststoffes. Die Dihydroxyverbindung **198** konnte im Anschluss durch sukzessive Umsetzung mit HBF<sub>4</sub> in Essigsäureanhydrid bei -10 °C und mit Triethylamin in Acetonitril bei Raumtemperatur in 2,3,6,7-Tetrakis(acetoxymethyl)tetrathiafulvalen **199** überführt werden (Schema 77). Verbindung **199** wurde in einer Ausbeute von 72% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als oranger Feststoff erhalten und durch Umsetzung mit KOH in einem Gemisch aus Methanol, Tetrahydrofuran und Wasser (10:5:1) unter Rückfluss zu 2,3,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)tetrathiafulvalen **193** verseift (Schema 77). Das Tetrathiafulvalen **193** konnte in einer Ausbeute von 92% und mit einer Reinheit von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als gelb-oranger Feststoff erhalten werden.



Schema 77

### 6.2.2. Versuche zur Darstellung der Tetrathiafulvalenderivate (**190**) - (**192**)

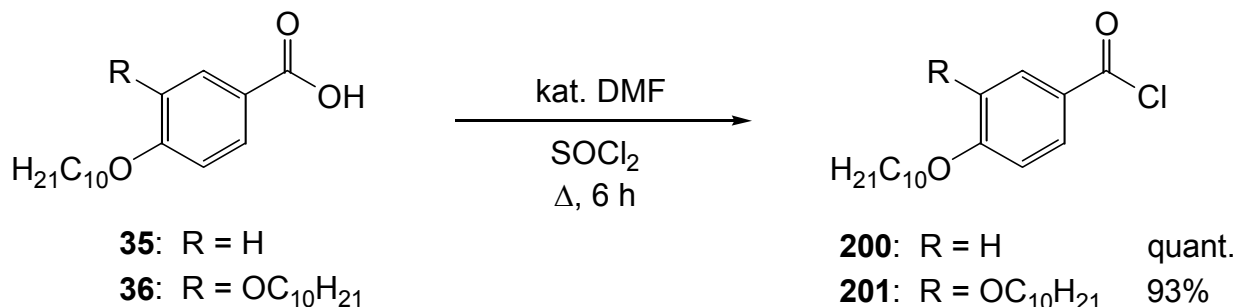
Zunächst wurde versucht, die Tetrahydroxyverbindung **193** mit den Benzoesäurederivaten **35** bzw. **36** durch Umsetzung mit DCC und DMAP bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  in Dichlormethan und anschließendes mehrtägiges Rühren bei Raumtemperatur zu verestern (Schema 78). In beiden Fällen fand jedoch keine Reaktion statt.



Schema 78

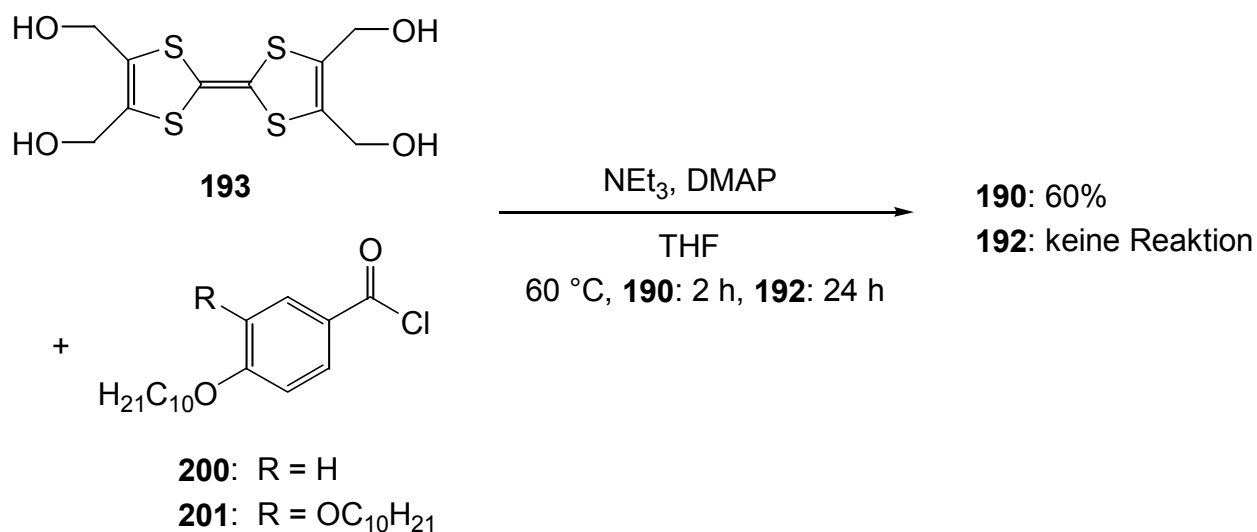
Für eine Modifikation der Veresterung wurden daraufhin nach einer Vorschrift von *Serrano* <sup>[33]</sup> die Benzoesäurechloride **200** und **201** aus dem entsprechenden Benzoesäurederivat **35** bzw. **36** durch Umsetzung mit Thionylchlorid unter Verwendung von Dimethylformamid als Katalysator

unter Rückfluss dargestellt (Schema 79). Die Benzoessäurechloride **200** und **201** wurden in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ) als farbloses Öl (**200**) bzw. farbloser Feststoff (**201**) erhalten.



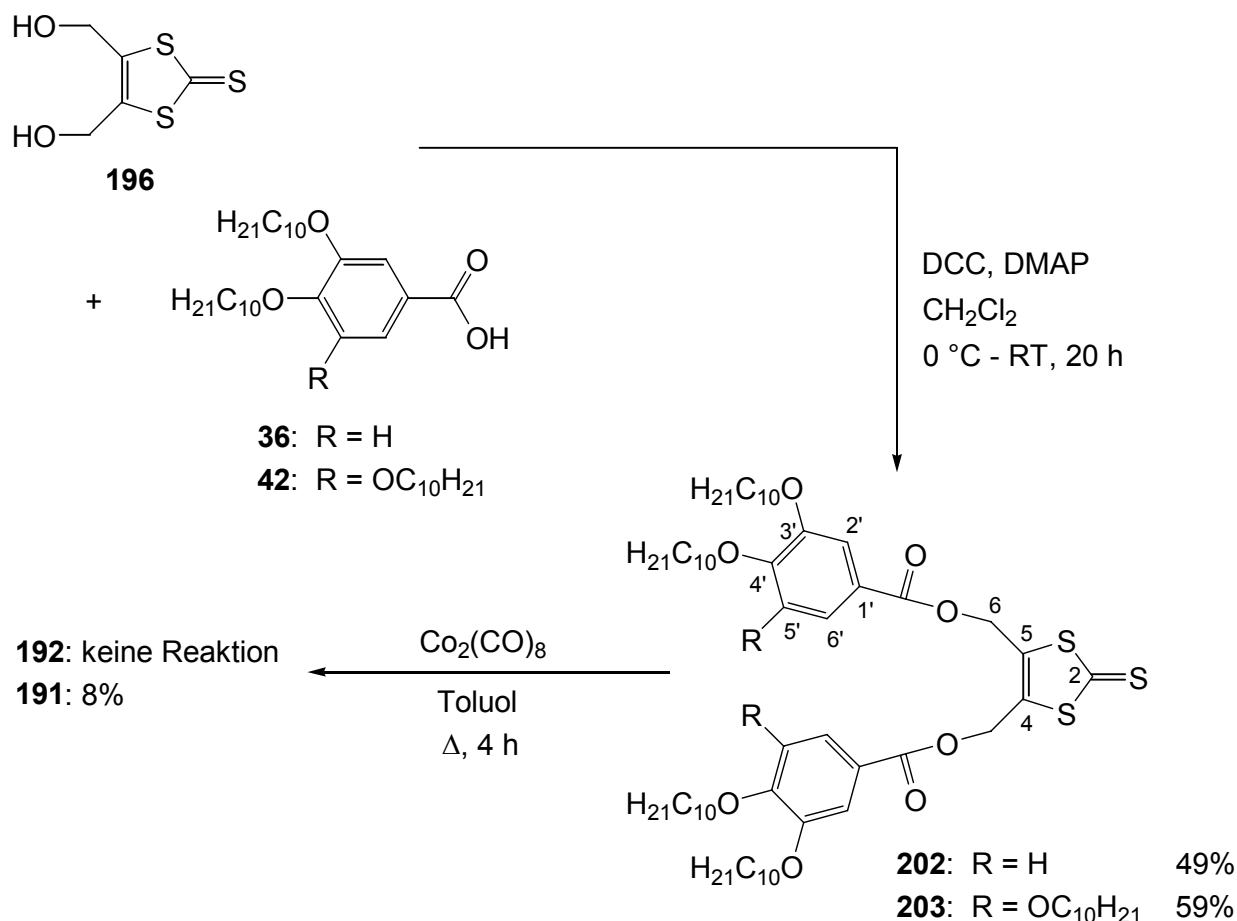
### Schema 79

Eine anschließende Umsetzung von **193** mit 4-Decyloxybenzoessäurechlorid **200** in Tetrahydrofuran bei 60 °C unter Verwendung von DMAP als Base (Schema 80) lieferte 2,3,6,7-Tetrakis-(4'-decyloxybenzoyloxymethyl)tetrathiafulvalen **190** als orangenen Feststoff in einer Ausbeute von 60% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H-NMR}$ ).



### Schema 80

Trotz einer Erhöhung der Reaktionszeit von zwei auf 24 Stunden gelang die Veresterung von **193** mit 3,4-Didecyloxybenzoessäurechlorid **201** nicht. Es fand keine Umsetzung der Edukte statt. Daraufhin wurde im Folgenden zur Darstellung der Tetrathiafulvalene **191** und **192** von der konvergenten Synthesestrategie abgewichen. Gemäß der Vorschrift von Serrano<sup>[33]</sup> wurde 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiol **196** durch Umsetzung mit DCC und DMAP mit den Benzoessäuren **36** bzw. **42** bei 0 °C in Dichlormethan verestert (Schema 81).



Schema 81

Die 4,5-Bis(decyloxybenzoyloxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiole **202** und **203** konnten in den angegebenen Ausbeuten und mit Reinheiten von über 95% (laut <sup>1</sup>H-NMR) als gelbe Feststoffe isoliert werden.

Die für Verbindung **203** erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den von *Serrano* [33] angegebenen Werten überein. Im <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz) von Verbindung **202** liegt für das Signal des aromatischen Protons an C-6' durch Nachbarschaft zu einem *ortho*- und einem *meta*-ständigen Proton ein doppeltes Dublett als Kopplungsmuster bei 7.61 ppm vor. Je ein *meta*- bzw. *ortho*-ständiges Proton in Nachbarschaft führt für die Signale der Protonen an C-2' und C-5' zum Auftreten je eines Dubletts bei 7.49 und 6.85 ppm. Das Signal der Protonen an C-6 erscheint in Form eines Singulets bei 5.33 ppm. Die Signale für die direkt an den Sauerstoff der Etherfunktionen gebundenen Methylengruppen spalten durch Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe zum Triplet auf, jedoch liegen Methylengruppen unterschiedlicher Umgebung vor, so dass sich die auftretenden Triplets überlagern und als Multiplett zwischen 4.06 und 4.01 ppm erscheinen. Bei 0.88 ppm liegt das als Triplet erscheinende Signal für die endständigen Methylgruppen der Etherfunktionen. Die übrigen Methylengruppen zeigen Signale in Form von Multipletts im aliphatischen Teil des Spektrums. Im Breitband-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100 MHz) erscheint das Signal der C=S-Doppelbindung bei 210.9 ppm,

das der C=O-Doppelbindungen bei 165.6 ppm. Die Signale der direkt an Sauerstoff gebundenen quartären aromatischen Kohlenstoffatome treten bei 153.9 und 148.7 ppm auf. Bei 139.0 ppm liegt das Signal der C=C-Doppelbindung zwischen C-4 und C-5. Die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome liegen bei 124.0, 114.2 und 111.8 ppm. Das quartäre aromatische Kohlenstoffatom C-1' erscheint als Signal bei 120.7 ppm. Bei 69.3 und 69.0 ppm treten die Signale der direkt an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppen der Etherfunktionen auf. Bei 14.1 ppm erscheint das Signal der endständigen Methylgruppen. Die Signale der übrigen Methylengruppen liegen zwischen 31.9 und 22.7 ppm. Im Massenspektrum (EI) entspricht der Basispeak dem Molekülpeak. Weiterhin ist die Abspaltung eines Schwefelatoms und einer 3,4-Didecyloxybenzoesäureeinheit aus dem Molekül sowie die darauffolgende Abspaltung der langkettigen Alkylreste der Etherfunktionen aus diesem Fragment zu erkennen. Im IR-Spektrum treten neben den Banden der aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 3077 und 2850  $\text{cm}^{-1}$  die C=O-Valenzschwingungsbanden bei 1710  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Valenzschwingungsbanden der aromatischen Bindungen erscheinen bei 1597 und 1518  $\text{cm}^{-1}$ , die Banden für die C-H-Deformationsschwingungen liegen bei 1468 und 1433  $\text{cm}^{-1}$ . Zwischen 1295 und 1210  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen starke Banden der C-O-C-Valenzschwingungen. Bei 1071  $\text{cm}^{-1}$  tritt die Bande der C=S-Valenzschwingungen auf. Die Banden der aromatischen Deformationsschwingungen befinden sich bei 758 und 723  $\text{cm}^{-1}$ .

Zur Darstellung der Tetrathiafulvalene **191** und **192** wurden die Derivate **202** und **203** nach einer Vorschrift von *Serrano* <sup>[33]</sup> anschließend mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Toluol unter Rückfluss umgesetzt (Schema 81). Jedoch konnte Verbindung **191** nur in einer sehr geringen Ausbeute von 8% und mit einer Reinheit von über 95% (laut  $^1\text{H}$ -NMR) als tieforanger Feststoff erhalten werden. Die Darstellung von **192** gelang auch auf diesem Weg nicht.

Aufgrund der anhand dieser Ergebnisse zu erwartenden geringen Erfolgsaussichten im Hinblick auf die Darstellung von **179** wurden die Arbeiten an diesem Kapitel eingestellt.

### 6.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

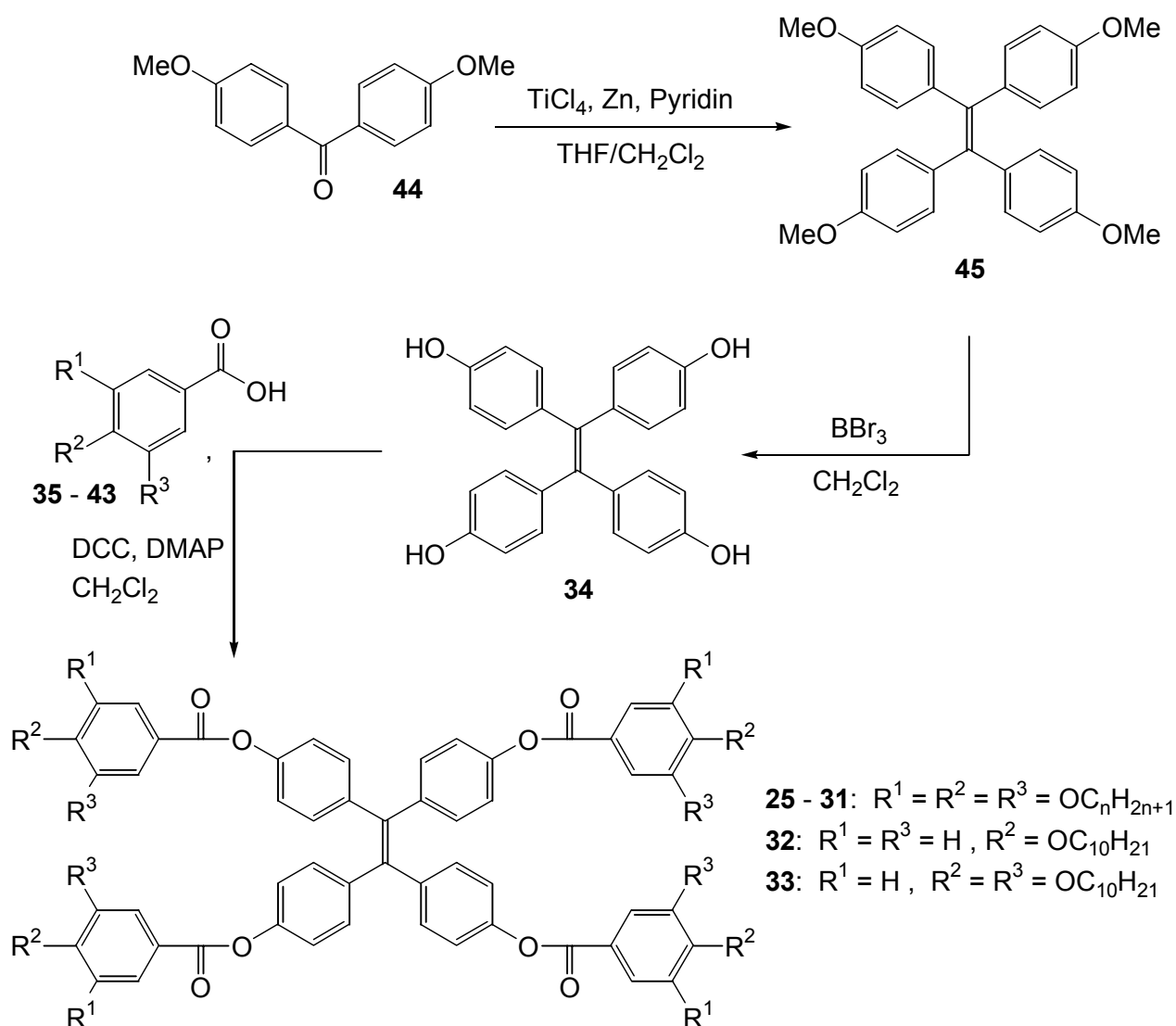
In diesem Teil der Arbeit sollte ein neuartiges Tetrathiafulvalen-Derivat **179** dargestellt und auf mesogenes Verhalten und mögliche Verwendung als Donorsystem in Charge-Transfer-Komplexen mit dem Akzeptorsystem **15** untersucht werden. In der Vorbereitung auf die Synthese von **179** gelang die Darstellung des 4-decyloxybenzoesäuresubstituierten Tetrathiafulvalens **190** auf einem konvergenten Syntheseweg sowie die Synthese des gallussäuresubstituierten Tetrathiafulvalens **191** in einer geringen Ausbeute gemäß *Serrano*.<sup>[33]</sup> Die Darstellung des 3,4-didecyloxysubstituierten Tetrathiafulvalens **192** konnte durch keine der beiden Synthesestrategien erreicht werden. Die Darstellung von **179** wurde daraufhin nicht durchgeführt.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger columnarer Flüssigkristalle mit Strukturmerkmalen, die es ermöglichen sollten, an diesen Molekülen photochemisch, redox- oder Metallionen-induziert ablaufende Schaltvorgänge durchführen zu können. Weiterhin sollte untersucht werden, ob durch die genannten Prozesse eine Modifikation bzw. Induzierung von Mesophasen möglich ist.

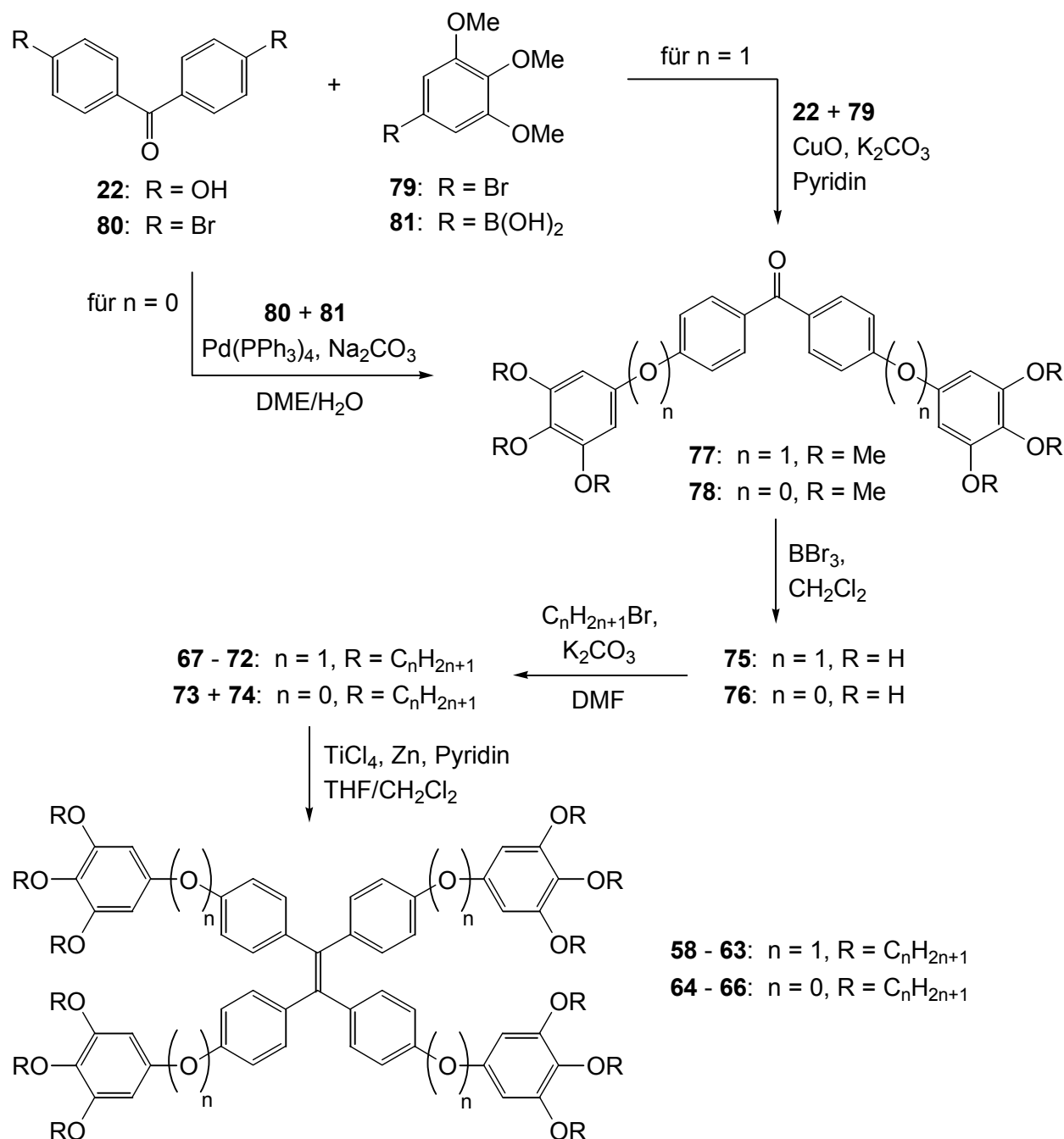
Im ersten Teil der Arbeit wurde untersucht, ob Tetraphenylethen **7**, das sich oxidativ reversibel sowie photochemisch irreversibel schalten lässt, trotz einer nicht planaren Struktur als Zentralkern für columnare Flüssigkristalle geeignet ist (Kap. 3.). Hierzu wurde zunächst Tetrakis(4-decyloxyphenyl)ethen **21** durch Alkylierung von 4,4'-Dihydroxybenzophenon **22** und anschließende *McMurry*-Kupplung dargestellt (Kap. 3.2.). Verbindung **21** zeigt jedoch kein mesogenes Verhalten. Daraufhin wurde die Synthese einer Reihe von Tetraphenylethenderivaten **25** - **33**, in denen die zentrale Einheit mit vier alkyloxysubstituierten Benzoessäureeinheiten in der Peripherie über Esterbrücken verknüpft ist, durchgeführt (Schema 82, Kap. 3.3.). Die Darstellung von **25** - **33** gelang durch Veresterung von Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethen **34** mit den Benzoessäurederivaten **35** - **43** unter Verwendung von DCC und DMAP (Kap. 3.3.3.). Die Derivate **35** - **43** wurden durch Veretherung des jeweiligen Hydroxybenzoessäureethylesterderivates mit dem entsprechenden Alkylbromid und anschließende Verseifung mit KOH synthetisiert (Kap. 3.3.2.). Die Verbindungen **25** - **33** wurden im folgenden mit Hilfe von DSC- und polarisationsmikroskopischen Messungen sowie Röntgenbeugungsexperimenten auf mesogenes Verhalten untersucht (Kap. 3.3.4.). In den Derivaten **32** und **33** ist die Anzahl der Alkylketten zur Ausbildung von Mesophasen nicht ausreichend. Im Fall der Gallussäurederivate **25** - **31** ist das mesogene Verhalten von der Länge der Alkylketten abhängig. Das Pentylderivat **25** und das Hexylderivat **26** zeigen keine mesogenen Eigenschaften. Die längerkettigen Verbindungen **27** - **31** sind dagegen thermotrop flüssigkristallin und bilden zwischen *ca.* 40° und 60 °C hexagonal columnare Mesophasen aus, die auch bei starker Unterkühlung metastabil sind und erst nach längerer Zeit auskristallisieren. Zur Variation der Elektronendichte im Zentralkern von mesogenen Tetraphenylethenderivaten im Hinblick auf eine Beeinflussung der Redox- und photochemischen Eigenschaften der Verbindungen wurde anschließend die Verknüpfung zwischen Zentralkern und Peripherieeinheiten modifiziert. Die Synthese der etherverknüpften Tetraphenylethenderivate **58** - **63** (Kap. 3.5.) gelang durch eine *McMurry*-Kupplung der Benzophenone **67** - **72** (Schema 83, Kap. 3.5.4.). Die Verbindungen **67** - **72** wurden in zwei Schritten aus Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenoxy)phenylketon **77** dargestellt (Kap. 3.5.3.). Das methoxy-substituierte Benzophenon **77** konnte durch eine *Ullmann*-Ethersynthese aus 4,4'-Dihydroxy-



Schema 82

benzophenon **22** und 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol **79** aufgebaut werden (Kap. 3.5.2.). Mittels Polarisationsmikroskopie, DSC und Röntgenbeugungsexperimenten konnte gezeigt werden, dass bei den Verbindungen **60 - 62** mit Decyl-, Undecyl- und Dodecylketten monotropes Phasenverhalten vorliegt (Kap. 3.5.5.). Diese Derivate bilden zwischen *ca.* 10° und 20 °C langsam kristallisierende hexagonal columnare Mesophasen aus, die erst nach Aufschmelzen der kristallinen Substanzen und nur durch Abkühlung der isotropen Schmelze auf Raumtemperatur und darunter erhalten werden können. Das Octylderivat **58** und das Nonylderivat **59** sind nicht mesogen. Im Fall des Hexadecylderivates **63** liegt eine Konkurrenz zwischen der Ausbildung einer Mesophase und einer Kristallisation der Verbindung vor, so dass ein mesogenes Verhalten nur beim schnellen Abkühlen unter dem Mikroskop beobachtet werden kann. Die Derivate **64** und **65** mit einer direkten C-C-Verknüpfung der Aromaten (Kap. 3.6.) wurden durch eine ähnliche Synthese-

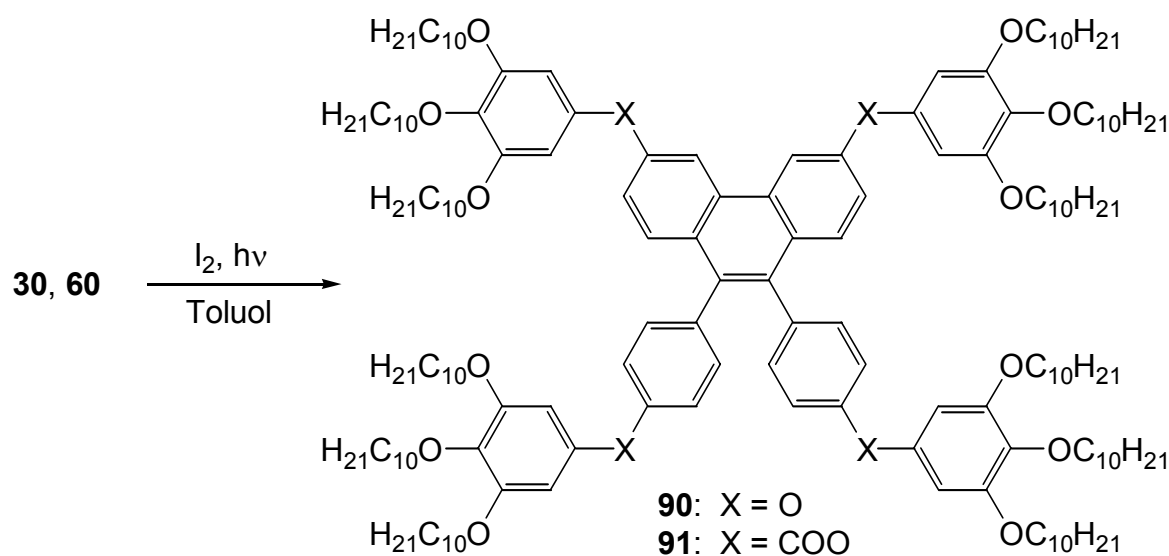




### Schema 83

sequenz wie zur Darstellung der etherverbrückten Verbindungen aufgebaut (Schema 83, Kap. 3.6.2.-3.6.3.). Die Synthese des methoxysubstituierten Ketons **78** gelang in diesem Fall durch eine *Suzuki*-Kupplung von 4,4'-Dibrombenzophenon **80** mit 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure **81** (Kap. 3.6.1.). Aufgrund der schlechten Ausbeuten von **64** und **65** auf diesem Syntheseweg wurde zur Darstellung des Dodecylderivates **66** eine alternative konvergente Methode beschrieben (Kap. 3.6.4.-3.6.5.). Verbindung **66** wurde durch Alkylierung von Tetrakis[4-(3',4',5'-trihydroxyphenyloxy)phenyl]-ethen **88** dargestellt. Die Synthese von **88** erfolgte in zwei Schritten durch eine *Suzuki*-Kupplung von Tetra(4-bromphenyl)ethen **87** mit **81** und anschlies-

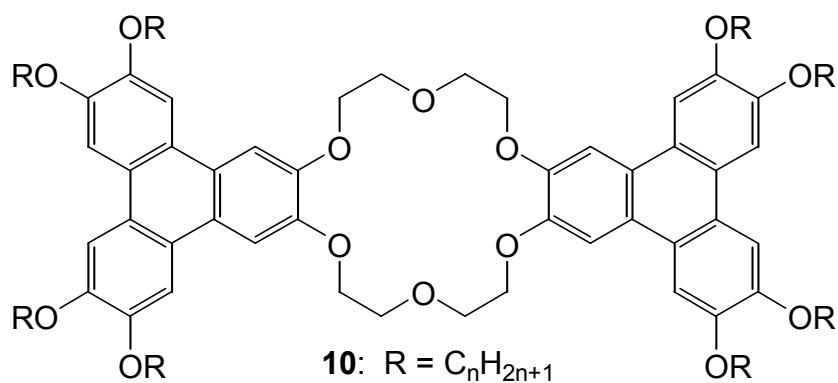
sende Demethylierung unter Verwendung von  $\text{BBr}_3$ . Die Ausbeute an **66** auf diesem Syntheseweg war allerdings noch geringer als im Fall von **64** und **65**. Die Derivate **64** - **66** wurden wiederum auf mesogene Eigenschaften untersucht (Kap. 3.6.6.). Die Verbindungen **64** und **65** liegen bereits nach der Darstellung bei Raumtemperatur in Form von hexagonal columnaren Mesophasen vor, Verbindung **66** schmilzt beim Erwärmen in eine langsam kristallisierende Mesophase. Die Klärpunkte von **64** - **66** liegen zwischen  $61^\circ$  und  $65^\circ \text{C}$ . Die decyloxysubstituierten Derivate **30** und **60** konnten durch eine oxidative Photocyclisierung in die Phenanthren-derivate **90** und **91** überführt werden (Schema 84, Kap. 3.7.). Eine Untersuchung auf meso-



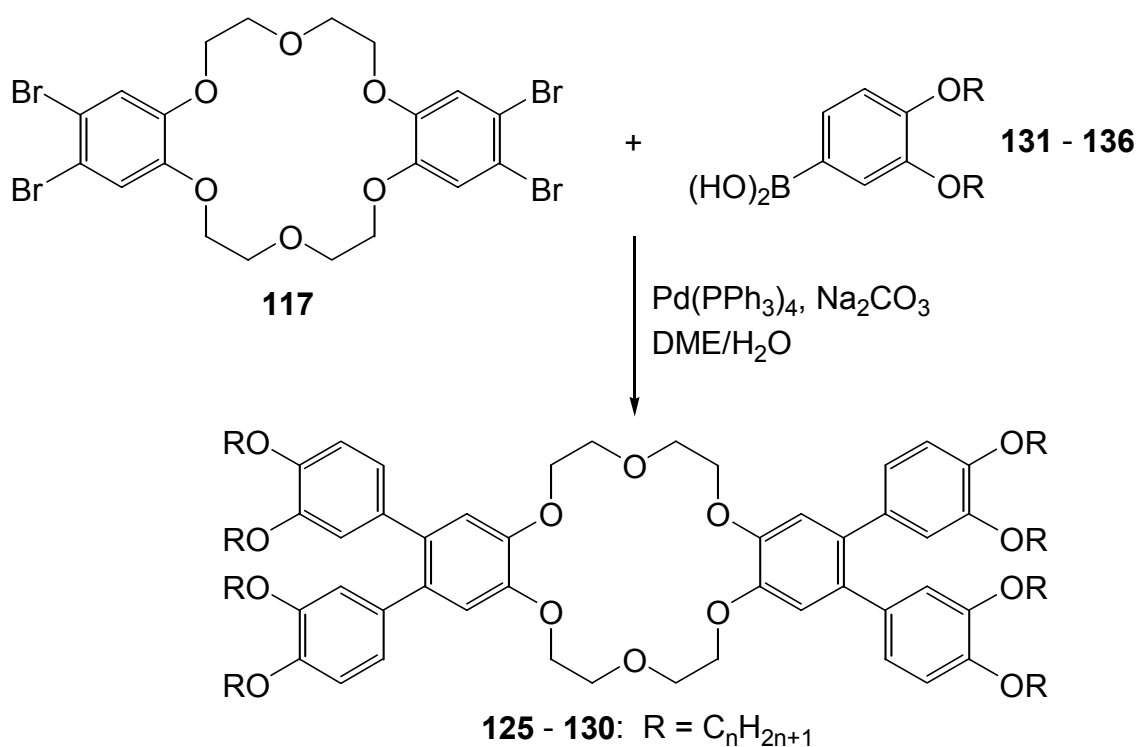
**Schema 84**

gene Eigenschaften (Kap. 3.7.1.) ergab, dass das etherverknüpfte Phenanthren **90** nur einen isotropen Schmelzvorgang aufweist. Die esterverknüpfte Verbindung **91** hingegen ist thermotrop flüssigkristallin und bildet eine hexagonal columnare Mesophase zwischen  $105^\circ$  und  $120^\circ \text{C}$  aus.

Ein weiteres Ziel war die Darstellung des diskotischen Dimers **10**, welches eine Kronenether-einheit als Zentralkern besitzt und somit durch Komplexierung mit Metallkationen reversibel schaltbar ist (Schema 85, Kap. 4.). Zur Darstellung von **10** wurden zunächst vier verschiedene Synthesewege beschrten, die jedoch nicht zum Erfolg führten (Kap. 4.2.-4.3.2.). Im fünften Darstellungsversuch gelang der Aufbau der Terphenylderivate **125** - **130** durch *Suzuki*-Kupplung von 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117** mit den 3,4-Dialkyloxyphenylboronsäuren **131** - **136** (Schema 86, Kap. 4.3.3.). Eine oxidative Cyclisierung von **125** - **130** konnte weder auf photochemischem Weg noch durch Umsetzung mit Metallsalzen erfolgreich durchgeführt werden. Die Kronenetherderivate **125** - **130** wurden mit Hilfe von DSC- und polarisationsmikroskopischen Messungen auf mesogenes Verhalten untersucht (Kap. 4.4.). Das Decyl-

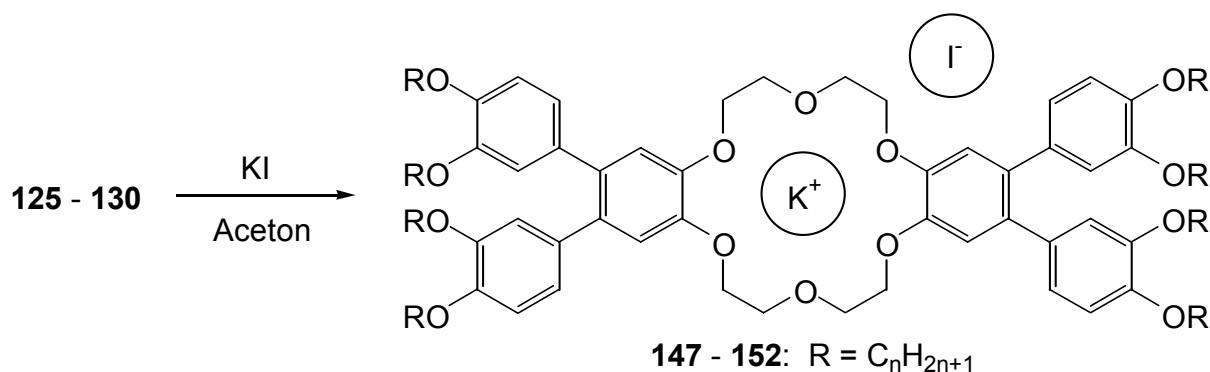


Schema 85



Schema 86

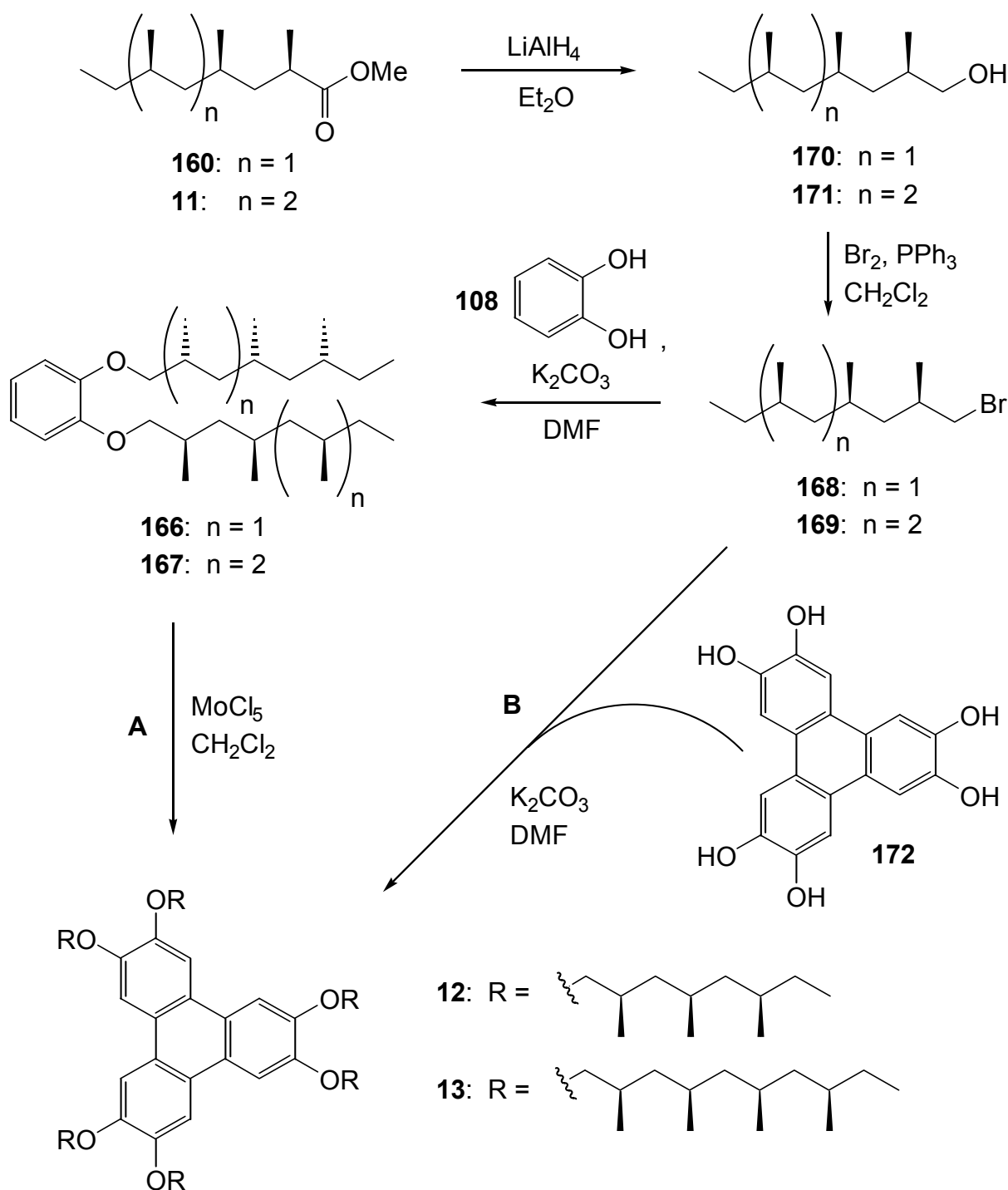
derivat **130** und das Nonylderivat **129** bilden jeweils eine stabile Mesophase zwischen 65° und 80 °C aus, die durch einen Texturenvergleich einer columnaren Phase zugeordnet werden kann. Die kürzerkettigen Derivate **126 - 128** sind ebenfalls mesogen, jedoch können bei diesen Verbindungen nur bei schnellem Abkühlen unter dem Mikroskop instabile columnare Mesophasen beobachtet werden, die nach kurzer Zeit auskristallisieren. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die durch Umsetzung der Kronenether **125 - 130** mit Kaliumiodid erhaltenen Komplexe **147 - 152** (Schema 87, Kap. 4.5.) im Vergleich zu **125 - 130** in einer starreren, stärker planaren Konformation vorliegen, was zu einer Stabilisierung der Mesophasen



Schema 87

führt (Kap. 4.5.1.). Die Kaliumiodidkomplexe **147 - 152** bilden zwischen *ca.* 70° und 150 °C columnare Mesophasen aus. Eine genaue Zuordnung der von **125 - 130** und **147 - 152** gebildeten Mesophasen durch Röntgenbeugungsexperimente war bislang jedoch nicht möglich.

Als nächstes wurde die Synthese der chiralen Triphenylenderivate **12** und **13** durchgeführt (Kap. 5.), da durch eine Dotierung von flüssigkristallinen Molekülen mit chiralen Substanzen, speziell mit chiralen Mesogenen, eine Modifikation von Mesophasen bzw. eine Induzierung von chiralen Mesophasen möglich ist. Die Synthese von **12** und **13** wurde durch den leichten Zugang zu den chiralen, hochverzweigten Fettsäurederivaten **11** und **160** aus den Bürzeldrüsen einiger Enten- und Gänsearten ermöglicht. Durch Reduktion der Methylester **11** und **160** zu den Alkoholen **170** und **171** und anschließende Bromierung wurden zunächst die Alkylbromide **168** und **169** erhalten (Schema 88, Kap. 5.2.1.). Zur Darstellung von **12** und **13** wurden daraufhin die 1,2-Dialkyloxybenzole **166** und **167** synthetisiert und im Anschluss unter Verwendung von  $\text{MoCl}_5$  oxidativ zu **12** und **13** gekuppelt (Methode A, Kap. 5.2.2.-5.2.3.). Da sich herausstellte, dass durch eine teilweise Zersetzung des Substrates in der oxidativen Trimerisierung die Triphenylene **12** und **13** nur mit Reinheiten von *ca.* 90% erhalten werden konnten, wurden **12** und **13** zusätzlich auf einem alternativen Syntheseweg durch Veretherung von Hexahydroxytriphenylen **172** mit den Alkylbromiden **168** und **169** dargestellt (Methode B, Kap. 5.2.4.). Die chiralen Triphenylene **12** und **13** liegen bei Raumtemperatur in Form von farblosen Ölen vor und zeigen kein mesogenes Verhalten. Durch eine Beimischung von **12** und **13** zu den hexaalkyloxy-substituierten Triphenylenen **164** und **165** in hohen Konzentrationen gelang jedoch die Induzierung von nicht chiralen columnaren Mesophasen, wobei die Phasenübergangstemperaturen dieser Mesophasen im Vergleich zu denen der von **164** und **165** gebildeten hexagonal columnaren Phasen zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind und im Fall der (1:1)-Mischung von **165** und **13** zusätzlich über einen breiteren Temperaturbereich verlaufen (Kap. 5.3.).



Schema 88

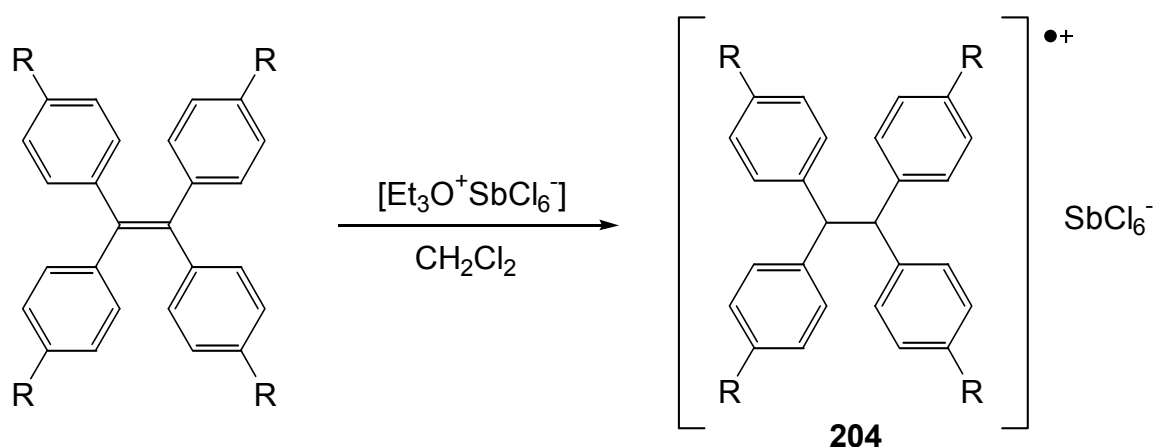
Schließlich wurde versucht, einige Tetrathiafulvalen-Derivate zur Verwendung als Donorsysteme in Charge-Transfer-Komplexen darzustellen (Kap. 6). Die Wechselwirkungen zwischen mesogenen Donor- und Akzeptorsystemen können ebenfalls zu einer Induktion bzw. Modifikation von Mesophasen führen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit zur weiteren Modifikation dieser Phasen durch äußere Einflüsse wie elektrische Felder oder Lichteinstrahlung. Nachdem die Tetrathiafulvalen-Derivate **190** und **191** nur in schlechten Ausbeuten und Verbindung **192**

auf keinem der beiden durchgeführten Synthesewege erhalten werden konnte (Kap. 6.2.), wurden die Arbeiten an diesem Projekt eingestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Darstellung der ersten columnaren Flüssigkristalle mit Tetraphenylethen und Dibenzo-18-krone-6 als Zentralkernen sowie die Synthese von chiralen Triphenylenderivaten. Durch eine oxidative Photocyclisierung der mesogenen Tetraphenylethene konnte gezeigt werden, dass auch Phenanthren als Zentralkern von columnaren Flüssigkristallen geeignet ist. Die durch Komplexierung mit Metallkationen induzierte Konformationsänderung der Kronenetherderivate führte zu einer Stabilisierung der von diesen Verbindungen gebildeten Mesophasen. Eine Dotierung von Hexaalkyloxytriphenylenen (HAT's) mit den nicht mesogenen, chiralen Triphenylenen hatte eine Modifikation der von den HAT's gebildeten columnaren Mesophasen zur Folge.

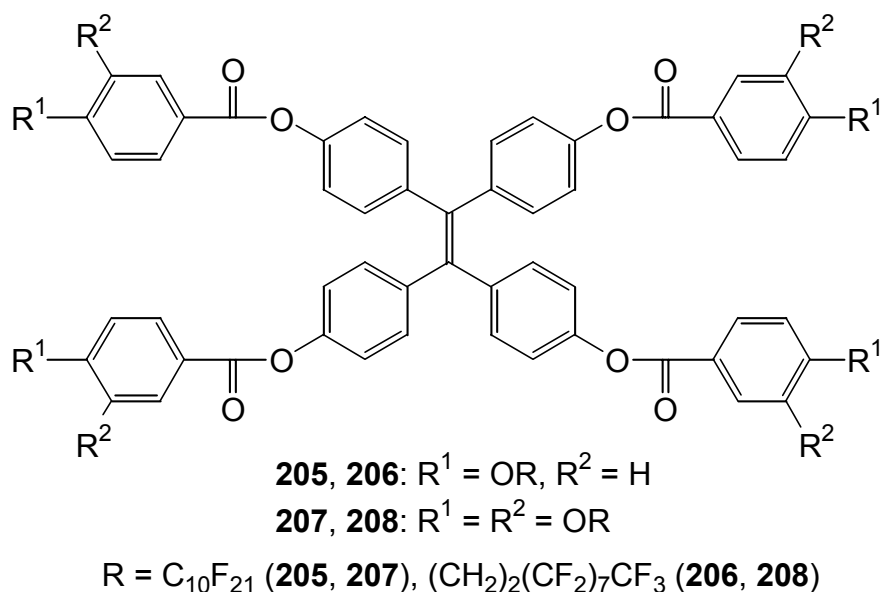
## 7.2. Ausblick

Durch cyclovoltammetrische Messungen kann eine Untersuchung der Redoxeigenschaften der mesogenen Tetraphenylethenderivate (s. Kap. 3.) erfolgen. Anhand der aus diesen Messungen erhaltenen Redoxpotentiale kann untersucht werden, ob sich die von den Verbindungen gebildeten Mesophasen durch Oxidation oder Reduktion beeinflussen lassen. Eine oxidative Schaltung ist hierbei von besonderem Interesse, da in den Radikal- bzw. Dikationen der Moleküle eine Rotation um die entstehende zentrale C-C-Einfachbindung möglich ist. Dies könnte zu einem Verlust der mesogenen Eigenschaften führen, womit sich die Mesophasen durch Oxidation bzw. Reduktion aus- bzw. einschalten lassen würden. Weiterhin können gemäß Rathore<sup>[36]</sup> die Radikal- und Dikationen der Verbindungen in Form von Hexachloroantimonaten **204** dargestellt und auf mesogene Eigenschaften untersucht werden (Schema 89).



Schema 89

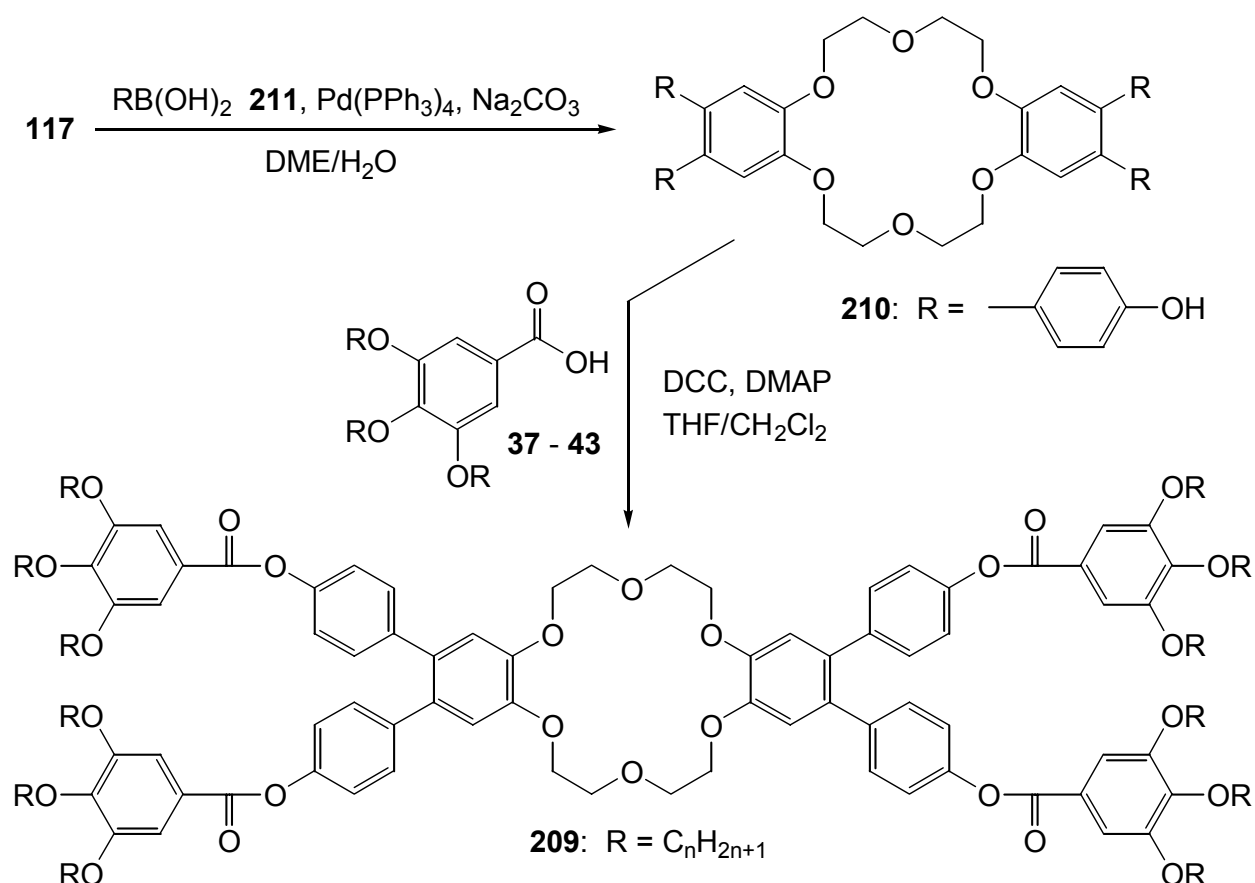
In Verbindungen mit fluorierten Alkylketten wird die supramolekulare Organisation der Moleküle durch die herabgesetzte Mischbarkeit mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen stark beeinflusst. Im Fall von mesogenen Verbindungen bedeutet dies, dass die Bildung von Mesophasen bei Molekülen, die teil- oder perfluorierte Alkylketten enthalten, im Vergleich zu den entsprechenden Molekülen mit nicht fluorierten Alkylketten erleichtert wird bzw. dass die von den Molekülen gebildeten Mesophasen stabilisiert werden.<sup>[104]</sup> Daher besteht die Möglichkeit, dass durch den Einbau von Perfluordecyl- (Schema 90, **205** und **207**) oder



#### Schema 90

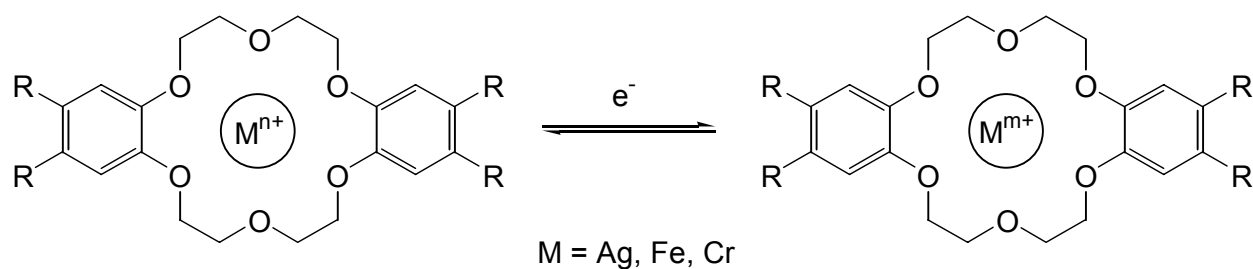
Heptadecafluordecylketten (Schema 90, **206** und **208**) in die nicht mesogenen Tetraphenylethen-derivate **32** und **33** die Bildung von columnaren Mesophasen induziert werden kann. Die Darstellung der Verbindungen **205** - **208** kann analog der Darstellung von **32** und **33** mittels Ersetzen von Decylbromid durch kommerziell erhältliches Perfluordecyl- bzw. Heptadecafluordecyliodid erfolgen.

Die für die Synthese von flüssigkristallinen Substanzen erfolgversprechende Verwendung von Gallussäure als Peripherieeinheit (vgl. Kap. 3.3.) kann auch auf die Darstellung von Kronenetherderivaten übertragen werden. Nachdem gezeigt werden konnte, dass Dibenzo-18-krone-6 **93** als Zentralkern für mesogene Verbindungen geeignet ist (Kap. 4.4.), ist eine Verknüpfung von **93** mit alkyloxysubstituierten Gallussäureeinheiten im Hinblick auf die Änderung der mesogenen Eigenschaften im Vergleich mit den Kronenetherderivaten **125** - **130** von Interesse. So kann beispielsweise Verbindung **209** durch Veresterung des Tetrahydroxyderivates **210** mit den Gallussäuren **37** - **43** unter Verwendung von DCC und DMAP dargestellt werden (Schema 91). Die Synthese von Verbindung **210** kann ausgehend von Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117** durch Umsetzung mit 4-Hydroxyphenylboronsäure **211** in einer *Suzuki*-Kupplung unter Verwendung von  $Pd(PPh_3)_4$  als Katalysator analog der Vorschrift von Hird<sup>[62]</sup> erfolgen.



### Schema 91

Neben Alkali- und Erdalkalimetallkationen kann Dibenzo-18-krone-6 **93** auch Übergangsmetallkationen wie  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  komplexieren.<sup>[27]</sup> Diese Komplexbildungseigenschaften lassen sich möglicherweise auf die Kronenetherderivate **125** - **130** übertragen und gegebenenfalls auf andere Übergangsmetallkationen wie z.B.  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{2+}$  erweitern. Da Übergangsmetallkationen in verschiedenen stabilen Oxidationsstufen vorliegen können, ist somit in mesogenen Kronenetherkomplexen eine weitere Möglichkeit der Schaltung durch Oxidation bzw. Reduktion des komplexierten Metalls gegeben (Schema 92). Festzustellen ist, in welchem Maße sich die mesogenen Eigenschaften der Komplexe durch eine solche Schaltung beeinflussen lassen. Weiterhin ist zu untersuchen, ob durch Oxidation und Reduktion der Kationen aufgrund der

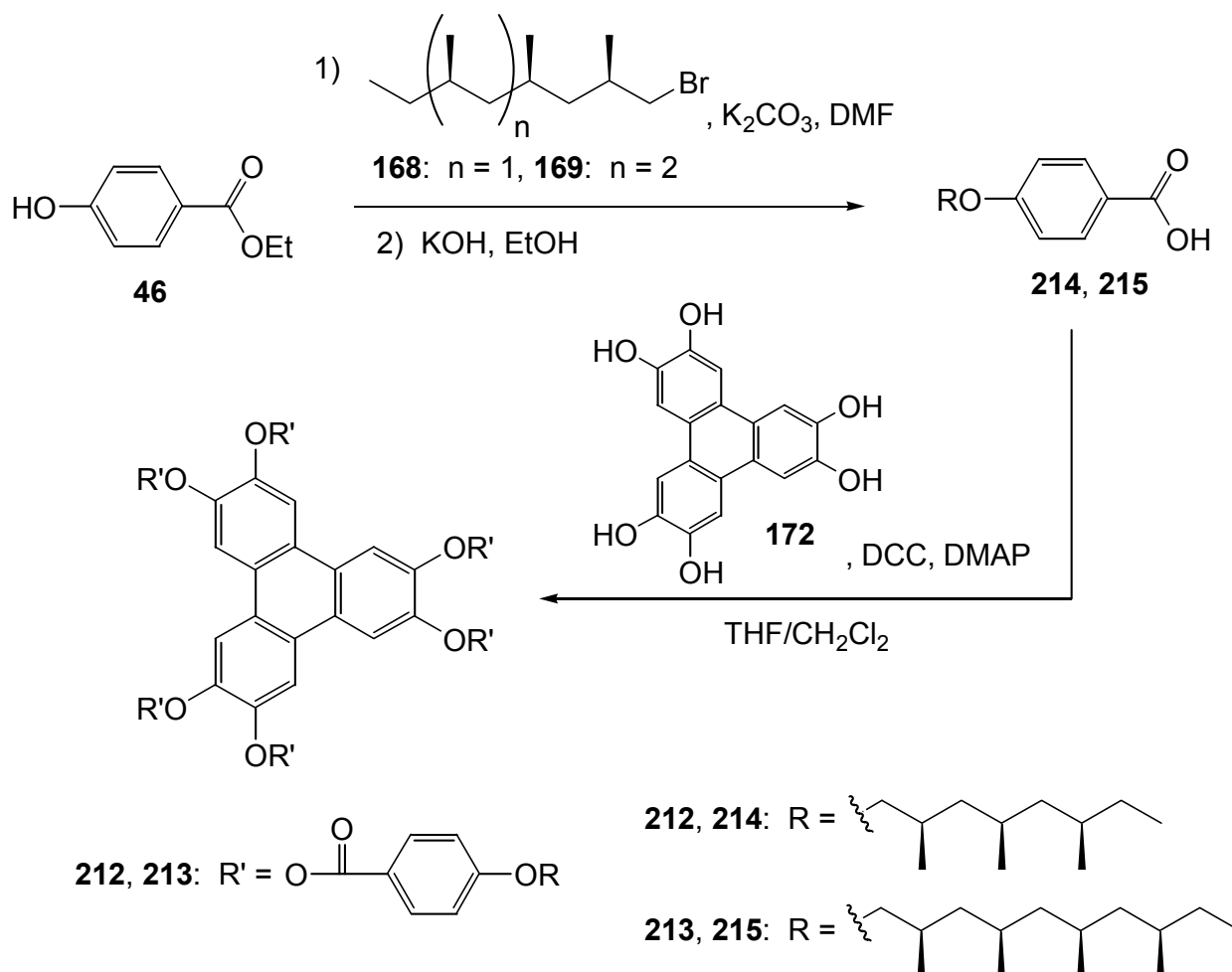


### Schema 92



hierdurch verursachten Veränderung des Kationendurchmessers eine Schaltung zwischen den Komplexen und den unkomplexierten Kronenethern möglich ist.

Der Einbau zusätzlicher aromatischer Ringe zwischen den Zentralkern und die Peripherie von columnaren Verbindungen kann aufgrund der Abstandserhöhung sowie der Verstärkung der intramolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu einer begünstigten Bildung von Mesophasen führen (vgl. Kap. 3.3.). Daher sollten die chiralen Triphenylene **212** und **213** (Schema 93) im Gegensatz



**Schema 93**

zu den nicht flüssigkristallinen Derivaten **12** und **13** mesogene Eigenschaften besitzen und möglicherweise chirale columnare Mesophasen ausbilden. Die Synthese von **212** und **213** kann ausgehend von 4-Hydroxybenzoesäureethylester **46** durch Veretherung mit den Alkylbromiden **168** und **169** und anschließende Verseifung unter Bildung der Carbonsäurederivate **214** und **215** erfolgen. Durch eine Veresterung von Hexahydroxytriphenylen **172** mit **214** und **215** unter Verwendung von DCC und DMAP können die Triphenylene **212** und **213** dargestellt werden.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1. Allgemeine Bemerkungen

Reaktionen unter absoluten Bedingungen wurden unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss mit Hilfe der Standard-Schlenk-Technik in einer nicht nachgereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Stickstoff 5.0 der Firma *Linde Kältetechnik*) durchgeführt.

Zur Erleichterung der Spektreninterpretation sind an den entsprechenden Stellen die Gerüste der dargestellten Moleküle nummeriert.

#### 8.1.1. Lösungsmittel

Die benötigten absoluten Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluss über den in der Tabelle aufgeführten Trocknungsmitteln und anschließender Destillation unter Stickstoff absolutiert. Absolutes Dimethylformamid wurde von der Firma *Aldrich* bezogen.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel
Dichlormethan	Phosphorpentoxid
Diethylether	Lithiumaluminiumhydrid
Ethanol	Natrium/Phthalsäurediethylester
Tetrahydrofuran	Kalium/Benzophenon
Toluol	Natrium/Benzophenon

#### 8.1.2. Analytik und Chromatographie

##### Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem *HP 6890* Gaschromatographen und einem *HP 3395* Integrator der Firma *Hewlett-Packard* durchgeführt. Die Trennung erfolgte auf einer Quarzkapillarsäule *HP5* (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.32 mm, Filmdicke: 0.33 µm) der Fa. *Hewlett-Packard*. Als Trägergas diente Helium, die Detektion erfolgte mittels eines Flammen-Ionisationsdetektors ohne Zusatz eines inneren Standards.

##### Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem *320-FT-IR*-Spektrometer der Firma *Nicolet* aufgenommen. Flüssige Substanzen wurden als Film auf NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-

Presslinge vermessen. Die Messwerte sind in reziproken Wellenlängen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Für die Intensität der IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet (vs: sehr stark, s: stark, m: mittel, w: schwach).

### UV/VIS-Spektroskopie

Für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren wurde ein *Hewlett Packard 8452 Diode Array*-Spektrometer verwendet. Als Lösungsmittel dienten Acetonitril (MeCN) bzw. *n*-Hexan.

### NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem *AC 200 P* FT-NMR und einem *DPX-200* FT-NMR der Firma *Bruker* bei 200 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 50 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) sowie an einem *AM 400* FT-NMR und einem *DRX-400* FT-NMR der Fa. *Bruker* bei 400 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR). Die chemischen Verschiebungen sind auf das jeweils verwendete deuterierte Lösungsmittel und dessen Restwasserstoffgehalt kalibriert. Die Spinmultiplizität der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wurde durch die DEPT-Aufnahmetechnik mit einem Pulswinkel von  $135^\circ$  bestimmt. Zur Beschreibung der Signalformen werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett) und br (breites Signal).

### Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

### Massenspektrometrie

Die Bestimmung von Zerfallsspektren und exakten Massen wurde unter den jeweils vermerkten Bedingungen an einem *Finnigan MAT 8430*-Gerät durchgeführt. Die Aufnahmen der EI-Spektren erfolgten unter Elektronenstoßbedingungen (70 eV). MALDI-TOF-Spektren wurden an der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF) in Braunschweig an einem Gerät der Firma *Bruker* aufgenommen.

### Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete *Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>*-Kunststofffolien der Fa. *Macherey-Nagel* verwendet. Die Detektion erfolgte durch den enthaltenen Fluoreszenzindikator mittels UV-Strahlung und durch Anfärben mit einer 5%igen Lösung von Molybdatophosphorsäure in Ethanol.

### Flash-Chromatographie

Die Trennung von Substanzgemischen erfolgte, sofern nicht anders vermerkt, durch Flash-Chromatographie an *Kieselgel 60* (230-400 mesh) der Fa. *Merck* mit dem jeweils angegebenen Eluens.

### Differentielle Kalorimetrie (DSC)

Die Aufnahme der DSC-Kurven erfolgte an einer *DSC SP* mit kombinierter Kühleinheit der Firma *Rheometric Scientific*. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Heiz- und Kühlrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Substanzen wurden in offenen Tiegeln unter einer Stickstoffatmosphäre (Stickstoff 5.0 der Fa. *Linde Kältetechnik*) vermessen. Zusätzlich wurden einige DSC-Messungen am Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle durchgeführt.

### Polarisationsmikroskopie

Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen erfolgten auf einem *Linkam LTS350*-Heiztisch kombiniert mit einer *Linkam TP 93*-Regeleinheit und einem *Olympus BX50*-Polarisationsmikroskop.

### Röntgenbeugung

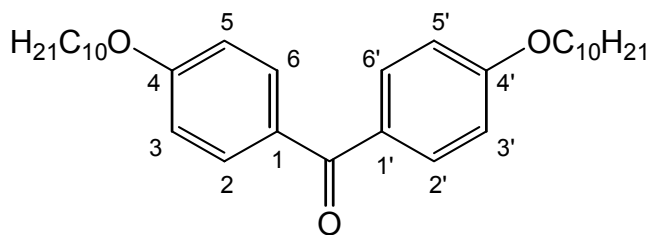
Die Röntgenbeugungsmuster wurden unter Verwendung von monochromatischer Kupfer- $K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$  mit einer *Guinier*-Kamera am Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle aufgenommen. Die Entwicklungsdauer betrug zwei Stunden.

## 8.2. Versuche zu Kapitel 3.

### 8.2.1. Versuche zu Kapitel 3.2.

#### 4,4'-Didecyloxybenzophenon (24)

In einem 250 ml-Schlenkkolben werden vorsichtig 16.6 g (0.12 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausgeheizt und 150 ml abs. Dimethylformamid, 4.28 g (0.02 mol) 4,4'-Dihydroxybenzophenon **22** und 8.85 g (0.04 mol) Decylbromid **23** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter einer Stickstoffatmosphäre drei Tage bei  $120^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 200 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase wird zweimal mit je 300 ml einer Mischung aus Petrolether/Essigester (2:1) sowie zweimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum auf 100 ml eingeeengt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Essigester gewaschen. 4,4'-Didecyloxybenzophenon **24** wird in Form von farblosen, wachsartigen Kristallen erhalten.

**24**

Ausbeute: 7.98 g (16.1 mmol / 81%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 100 °C I

$R_f$  = 0.60 (Petrolether/Essigester 10:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 496 (6), 495 (32), 494 (100), 493 (9) [ $\text{M}^+$ ], 479 (2), 465 (4), 451 (2), 437 (4), 423 (5), 409 (2), 395 (1) [ $\text{M}^+ - n \times \text{CH}_2$ ], 368 (6), 367 (26) [ $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 355 (11), 354 (27) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 325 (7) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21} - 2 \times \text{CH}_2$ ], 261 (5) [ $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2^+$ ], 227 (3), 215 (10), 214 (37), 213 (6) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 197 (6) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21} - \text{OH}$ ], 185 (29), 157 (4), 121 (31) [ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^+$ ], 93 (1) [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$ ], 85 (3), 57 (12), 43 (19).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3066 (s, CH, Val. aromat.), 2956, 2938, 2921, 2875, 2851 (vs, CH, Val., aliph.), 1635 (s, C=O, Val.), 1603, 1579, 1507 (s, C=C, Val., aromat.), 1474, 1465, 1419, 1394 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1308, 1297, 1276, 1256, 1173, (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1020, 852, 763 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 320 (3.11), 294 (4.19), 224 (4.02), 196 (4.44) nm.

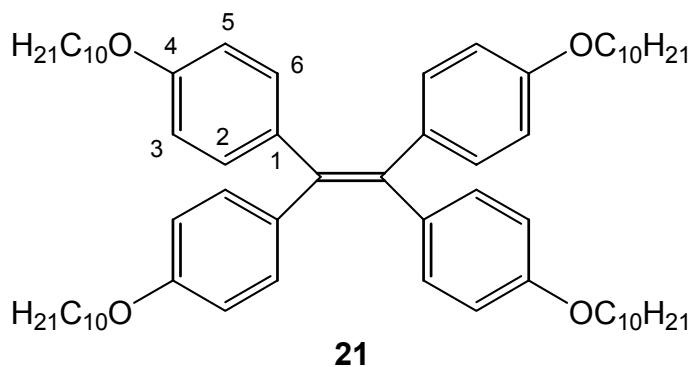
CHN-Analyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (494.376)	ber.	C 80.11%	H 10.19%
	gef.	C 79.85%	H 10.21%

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.78 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, 2-H, 2'-H, 6-H, 6'-H), 6.94 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H), 4.03 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85-1.78 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51-1.43 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.38-1.22 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 194.4 (C=O), 162.4 (C-4, C-4'), 132.2 (C-2, C-2', C-6, C-6'), 130.5 (C-1, C-1'), 113.9 (C-3, C-3', C-5, C-5'), 68.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.5, 29.3, 29.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**Tetrakis(4-decyloxyphenyl)ethen (21)** <sup>[45]</sup>

In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 20 ml abs. Tetrahydrofuran unter einer Stickstoffatmosphäre bei 0 °C mit 1.01 g (5.36 mmol, 0.59 ml)  $\text{TiCl}_4$  versetzt. Zu der Reaktionsmischung werden sukzessive 0.71 g (10.7 mmol) Zinkstaub und 0.36 ml Pyridin zügig sowie eine Lösung von 2.47 g (5.0 mmol) 4,4'-Didecyloxybenzophenon **24** in 15 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 20 Stunden bei 50 °C gerührt wurde, werden 50 ml 10%ige  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung und 100 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch zweimalige Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (40:1) als Laufmittel sowie Umkristallisation aus Dichlormethan/Ethanol wird Tetrakis(4-decyloxyphenyl)ethen **21** als farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 1.85 g (1.93 mmol / 77%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 43 °C [ $38.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f = 0.67$  (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 958 (6), 957 (26), 956 (100) [ $\text{M}^+$ ], 818 (3), 817 (8), 816 (22), 815 (28) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 677 (3), 676 (12), 675 (14) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 481 (10), 480 (48), 479 (45) [ $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_2^+$ ], 260 (30), 200 (23), 199 (24) [ $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2^+$ ], 155 (24), 132 (51), 91 (50), 43 (75).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3029$  (vs, CH, Val. aromat.), 2956, 2922, 2853 (s, CH, Val., aliph.), 1607, 1572, 1509 (s-vs, C=C, Val.), 1475, 1468 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1244, 1173 (s, u.a. C-O-C, Val.), 831 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon_{\max}$ ) = 328 (4.28), 304 (4.21), 260 (4.58), 216 (4.70), 196 (5.01) nm.

CHN-Analyse: C<sub>66</sub>H<sub>100</sub>O<sub>4</sub> (956.7622)    ber.    C 82.78%    H 10.53%  
    gef.    C 82.71%    H 10.73%

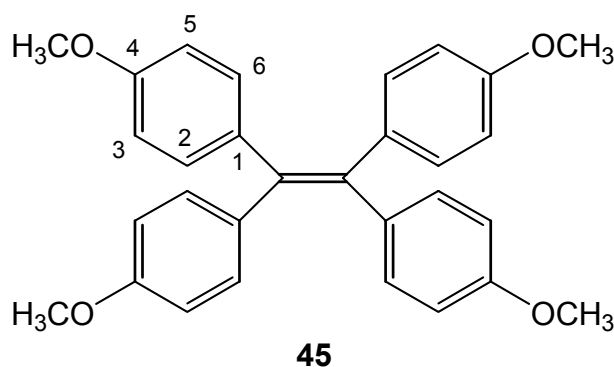
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.91 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 6.61 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 3.87 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76-1.69 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47-1.20 (m, 56H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 157.3 (C-4), 138.3 (C=C), 136.8 (C-1), 132.5 (C-2, C-6), 113.5 (C-3, C-5), 67.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 8.2.2. Versuche zu Kapitel 3.3.

#### Tetrakis(4-methoxyphenyl)ethen (**45**) <sup>[45,105]</sup>

In einem 500 ml-Schlenkkolben werden 200 ml abs. Tetrahydrofuran unter einer Stickstoffatmosphäre bei 0 °C mit 14.2 g (75.0 mmol, 8.2 ml) TiCl<sub>4</sub> versetzt. Zu der Reaktionsmischung werden sukzessive 10.0 g (0.15 mol) Zinkstaub und 5 ml Pyridin zügig sowie eine Lösung von 16.1 g (0.07 mol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon **44** in 40 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 20 Stunden bei 60 °C gerührt wurde, werden 200 ml 10%ige K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und 200 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (10:1) als Laufmittel sowie Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether wird Tetrakis(4-methoxyphenyl)ethen **45** in Form von gelblichen Kristallen erhalten.



Ausbeute: 10.7 g (23.6 mmol / 68%)

Reinheit: 99% (GC)

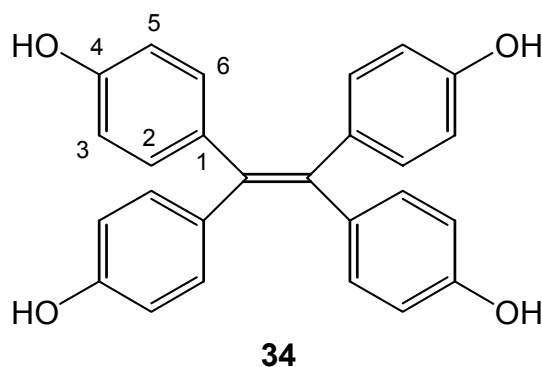
DSC: K 175 °C I

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.93 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 6.63 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 3.74 (s, 12H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 157.8 (C-4), 138.4 (C=C), 136.9 (C-1), 132.5 (C-2, C-6), 113.0 (C-3, C-5), 55.0 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

### Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethen (**34**) <sup>[106]</sup>

Eine Lösung von 6.79 g (15.0 mmol) Tetrakis(4-methoxyphenyl)ethen **45** in 200 ml abs. Dichlormethan wird bei -60 °C unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise innerhalb von 30 Minuten mit einer Lösung von 15.0 g  $\text{BBr}_3$  (60.0 mmol, 5.7 ml) in 50 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich intensiv weinrot und wird noch zwei Stunden bei -60 °C und weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden unter Eiskühlung 100 ml Wasser tropfenweise zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und wenig Dichlormethan gewaschen. Eine Umkristallisation aus 250 ml Ethanol/Wasser (1:1) liefert Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethen **34** in Form eines leicht rötlichen Feststoffes.



Ausbeute: 4.26 g (10.7 mmol / 72%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 330 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 398 (5), 397 (28), 396 (100) [ $\text{M}^+$ ], 198 (5), 196 (4) [ $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2^+$ ].

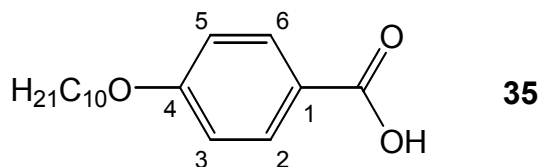


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 6.82 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 6.54 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 4.89 (s, 4H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 157.4 (C-4), 140.5 (C=C), 138.3 (C-1), 134.5 (C-2, C-6), 116.2 (C-3, C-5) ppm.

#### 4-Decyloxybenzoesäure (**35**) <sup>[50]</sup>

Zu einer Lösung von 4.60 g (0.20 mol) Natrium in 160 ml abs. Ethanol werden unter einer Stickstoffatmosphäre 16.6 g (0.10 mol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester **46** und 44.2 g (0.20 mol) Decylbromid **23** gegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 300 ml Diethylether, 300 ml Wasser und 20 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und zusammen mit 100 ml 20%iger methanolischer KOH-Lösung vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene Kaliumsalz wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und in 600 ml heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von konzentrierter Salzsäure auf pH 3 angesäuert, und der ausgefallene Feststoff wird nach zweistündiger Eiskühlung abfiltriert und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Nach Umkristallisation aus 100 ml Benzol und Filtration von Ungelöstem wird 4-Decyloxybenzoesäure **35** in Form von farblosen Kristallen erhalten.



Ausbeute: 16.5 g (59.3 mmol / 59%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 84 °C  $\text{Sm}_x$  94 °C  $\text{N}_1$  121 °C  $\text{N}_2$  140 °C I

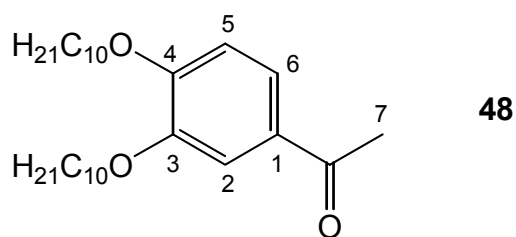
MS (EI):  $m/z$  (%) = 280 (1), 279 (9), 278 (48) [ $\text{M}^+$ ], 261 (1) [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ], 140 (6), 139 (51), 138 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 121 (24) [ $\text{M}^+ - \text{OH} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 111 (5), 97 (7), 85 (8), 69 (9), 57 (24), 43 (27).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.74 (br. s, 1H,  $\text{COOH}$ ), 8.02 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H, 2-H, 6-H), 6.91 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 4.01 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.86-1.73 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54-1.16 (m, 14H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 169.6 ( $\text{COOH}$ ), 163.1 (C-4), 131.9 (C-2, C-6), 124.4 (C-1), 114.0 (C-3, C-5), 68.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.8, 29.5, 29.3, 29.2, 29.0, 25.9, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 3,4-Didecyloxyacetophenon (**48**) <sup>[51]</sup>

In einem 500 ml-Dreihalskolben werden zu einer Suspension von 8.00 g (0.06 mol)  $\text{AlCl}_3$  (wasserfrei) in 200 ml abs. Dichlormethan unter einer Stickstoffatmosphäre bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  4.16 g (53.0 mmol) Acetylchlorid tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt, und eine Lösung von 19.5 g (0.05 mol) 1,2-Didecyloxybenzol **47** in 50 ml abs. Dichlormethan wird tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird fünf Stunden bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  und weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und auf 100 g Eis gegeben. Nach Zugabe von 10 ml konzentrierter Salzsäure wird die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden sukzessive mit Wasser, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation des Rückstandes aus 300 ml Ethanol wird 3,4-Didecyloxyacetophenon **48** als farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 15.6 g (36.1 mmol / 72%)

Reinheit: 99% (GC)

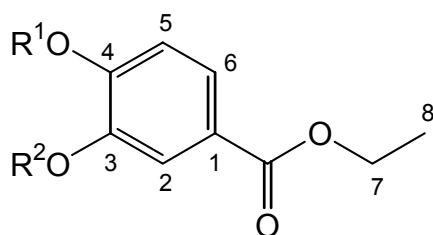
DSC: K 61  $^\circ\text{C}$  I

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.57-7.52 (m, 2H, 2-H, 6-H), 6.86 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz, 1H, 5-H), 4.09-4.01 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.55 (s, 3H, 7-H), 1.88-1.76 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.57-1.14 (m, 28H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 196.8 (C=O), 153.5, 148.8 (C-3, C-4), 130.2 (C-1), 123.1, 112.4, 111.5 (C-2, C-5, C-6), 69.2, 69.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 26.0 (C-7), 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 25.9, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester (**50**)<sup>[50]</sup>

Zu einer Lösung von 3.50 g (0.15 mol) Natrium in 120 ml abs. Ethanol werden unter einer Stickstoffatmosphäre 9.11 g (0.05 mol) 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester **51** und 33.2 g (0.15 mol) Decylbromid **23** gegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 250 ml Diethylether, 250 ml Wasser und 15 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird eine Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (50:1) als Laufmittel durchgeführt. Das Hauptprodukt 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **50** sowie die Nebenprodukte 3-Decyloxy-4-hydroxybenzoesäureethylester **50a** und 3-Hydroxy-4-decyloxybenzoesäureethylester **50b** werden als farblose Feststoffe erhalten.



**50:**  $\text{R}^1 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$        $\text{R}^2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$   
**50a:**  $\text{R}^1 = \text{H}$                $\text{R}^2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$   
**50b:**  $\text{R}^1 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$        $\text{R}^2 = \text{H}$

### 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester (**50**)

Ausbeute: 14.1 g (30.5 mmol / 65%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.64 (dd,  $^3J_{5,6} = 8.4$  Hz,  $^4J_{2,6} = 2.0$  Hz, 1H, 6-H), 7.54 (d,  $^4J_{2,6} = 2.0$  Hz, 1H, 2-H), 6.86 (d,  $^3J_{5,6} = 8.4$  Hz, 1H, 5-H), 4.35 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, 7-H), 4.04 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.92-1.78 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.52-1.20 (m, 28H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.38 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, 8-H), 0.88 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.5 (C=O), 153.1, 148.5 (C-3, C-4), 123.4, 114.3, 111.9 (C-2, C-5, C-6), 122.8 (C-1), 69.3, 69.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 60.6 (C-7), 31.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 25.9, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.4 (C-8), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**3-Decyloxy-4-hydroxybenzoesäureethylester (50a)**

Ausbeute: 0.80 g (2.72 mmol / 5%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 72 °C I

R<sub>f</sub> = 0.31 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 323 (5), 322 (27) [M<sup>+</sup>], 277 (7) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O], 183 (11), 182 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 167 (4) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 154 (32) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 137 (26) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 109 (4) [M<sup>+</sup> - CO - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 85 (4), 71 (4), 57 (10), 55 (10), 43 (14).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3349, 3334 (br, s, OH, Val.), 2991, 2964, 2952 (s, CH, Val., aromat.), 2920, 2871, 2850 (s, CH, Val., aliph.), 1693 (vs, C=O, Val.), 1591, 1514 (s, C=C, Val., aromat.), 1472, 1432 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1288, 1224 (s-vs, u.a. C-O-C, Val.), 766 (s, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 292 (3.67), 260 (4.02), 218 (4.33), 212 (4.28), 194 (4.10) nm.

CHN-Analyse: C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> (322.2144)	ber.	C 70.76%	H 9.38%
	gef.	C 70.78%	H 9.81%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.63 (dd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 1.8 Hz, 1H, 6-H), 7.53 (d, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 1.8 Hz, 1H, 2-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.3 Hz, 1H, 5-H), 6.07 (s, 1H, OH), 4.35 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, 7-H), 4.10 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90-1.76 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.18 (m, 14H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.38 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, 8-H), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.4 (C=O), 150.0, 145.5 (C-3, C-4), 123.9, 113.9, 112.5 (C-2, C-5, C-6), 122.6 (C-1), 69.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60.7 (C-7), 31.8, 29.7, 29.5, 29.3, 29.1, 25.9, 22.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 (C-8), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**3-Hydroxy-4-decyloxybenzoesäureethylester (50b)**

Ausbeute: 0.49 g (1.66 mmol / 3%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 78 °C I

$R_f = 0.25$  (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 323 (7), 322 (32) [ $M^+$ ], 277 (7) [ $M^+ - C_2H_5O$ ], 183 (11), 182 (100) [ $M^+ - C_{10}H_{21}$ ], 167 (5) [ $M^+ - CH_3 - C_{10}H_{21}$ ], 154 (28) [ $M^+ - C_2H_4 - C_{10}H_{21}$ ], 137 (33) [ $M^+ - C_2H_5O - C_{10}H_{21}$ ], 109 (5) [ $M^+ - CO - C_2H_5O - C_{10}H_{21}$ ], 85 (3), 71 (4), 57 (11), 55 (11), 43 (16).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3418$  (br, s, OH, Val.), 2987, 2959, 2943, 2926 (s, CH, Val., aromat.), 2874, 2856 (s, CH, Val., aliphat.), 1700 (vs, C=O, Val.), 1613, 1588, 1515 (s, C=C, Val., aromat.), 1475, 1394 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1299, 1278, 1216, 1123 (s-vs, u.a. C-O-C, Val.), 795, 765 (m, =C-H, Def.)  $cm^{-1}$ .

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon_{max}$ ) = 294 (3.78), 258 (4.06), 218 (4.33), 208 (4.34), 194 (4.14) nm.

CHN-Analyse: C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (322.2144)      ber.    C 70.76%    H 9.38%  
   gef.    C 70.71%    H 9.53%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.63$ -7.57 (m, 2H, 2-H, 6-H), 6.85 (d,  $^3J_{5,6} = 8.9$  Hz, 1H, 5-H), 5.70 (s, 1H, OH), 4.33 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, 7-H), 4.09 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91-1.77 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.20 (m, 14H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.37 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, 8-H), 0.88 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.3$  (C=O), 149.4, 145.2 (C-3, C-4), 123.5 (C-1), 122.6, 115.4, 110.5 (C-2, C-5, C-6), 69.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60.7 (C-7), 31.8, 29.5, 29.3, 29.0, 25.9, 22.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 (C-8), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 3,4-Didecyloxybenzoesäure (36) <sup>[107]</sup>

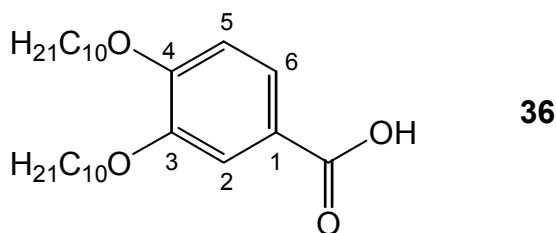
#### Methode A

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer werden bei 0 °C zu einer Lösung von 6.75 g (0.17 mol) NaOH in 50 ml Wasser 8.10 g (50.6 mmol) Brom tropfenweise zugegeben. Anschließend wird bei 0 °C eine Lösung von 7.30 g (16.9 mmol) 3,4-Didecyloxyacetophenon **48** in 100 ml Dioxan tropfenweise so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 10 °C steigt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur und weitere drei Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur und Zugabe einer Lösung von 2 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 30 ml Wasser wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und in 600 ml 2 N Salzsäure gelöst. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und nach Ent-

fernung des Lösungsmittels im Vakuum wird 3,4-Didecyloxybenzoesäure **36** als farbloser Feststoff erhalten.

### Methode B <sup>[33]</sup>

In einem 500 ml-Rundkolben werden 14.0 g (30.3 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **50** zu einer Lösung von 27.0 g (0.48 mol) KOH in 350 ml Ethanol gegeben. Die Reaktionsmischung wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit 200 ml Wasser versetzt. Anschließend werden unter Rühren 140 ml konzentrierte Salzsäure unter Eiskühlung tropfenweise zugegeben. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert, wobei eine Suspension eines Feststoffes in der organischen Phase erhalten wird. Die vereinigten organischen Phasen werden zur vollständigen Lösung des Feststoffes auf 30 °C erhitzt, zügig über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum auf 150 ml eingengt. Der nach Abkühlung auf -18 °C ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. 3,4-Didecyloxybenzoesäure **36** wird in Form von farblosen Kristallen erhalten.



	<u>Methode A</u>	<u>Methode B</u>
Ausbeute:	3.88 g (8.93 mmol / 53%)	11.1 g (25.5 mmol / 84%)
Reinheit:	>95% ( <sup>1</sup> H-NMR)	>95% ( <sup>1</sup> H-NMR)

DSC: K 119 °C I

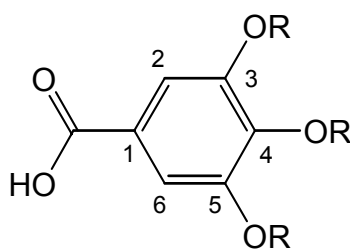
MS (EI):  $m/z$  (%) = 436 (4), 435 (19), 434 (62) [ $M^+$ ], 295 (4), 294 (24) [ $M^+ - C_{10}H_{21}$ ], 155 (11), 154 (100) [ $M^+ - 2 \times C_{10}H_{21}$ ], 137 (5), 97 (4), 85 (8), 71 (9), 57 (18).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.73 (dd, <sup>3</sup> $J_{5,6}$  = 8.4 Hz, <sup>4</sup> $J_{2,6}$  = 1.9 Hz, 1H, 6-H), 7.59 (d, <sup>4</sup> $J_{2,6}$  = 1.9 Hz, 1H, 2-H), 6.89 (d, <sup>3</sup> $J_{5,6}$  = 8.4 Hz, 1H, 5-H), 4.10-4.02 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.92-1.78 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57-1.13 (m, 28H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup> $J$  = 6.4 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 168.2 (COOH), 152.9, 148.2 (C-3, C-4), 123.6, 114.3, 111.8 (C-2, C-5, C-6), 122.8 (C-1), 69.0, 68.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.7, 29.4, 29.2, 29.0, 28.9, 25.8, 22.5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3,4,5-Trialkyloxybenzoesäuren (37) - (43) <sup>[33]</sup>

In einem 250 ml-Schlenkkolben werden vorsichtig 26.3 g (0.19 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausgeheizt und 150 ml abs. Dimethylformamid, 3.96 g (0.02 mol) 3,4,5-Trihydroxybenzoesäureethylester **51** und 0.06 mol der Alkylbromide **23** bzw. **52** - **57** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter einer Stickstoffatmosphäre 21 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 200 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 200 ml einer Mischung aus Petrolether/Essigester (**41** - **43**: 4:1; **37** - **40**: 3:1) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird eine Lösung von 15.4 g (0.28 mol) KOH in 300 ml Ethanol zu dem erhaltenen Rückstand gegeben, und die Reaktionsmischung wird fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 200 ml Wasser zugegeben, und das Gemisch wird bei 0 °C mit 80 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus 200 ml Ethanol sowie aus 20 ml Dichlormethan / 200 ml Methanol werden die 3,4,5-Trialkyloxybenzoesäuren **37** - **43** als farblose Feststoffe erhalten. Im Fall der 3,4,5-Trialkyloxybenzoesäuren **37** - **39** erfolgt die Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (7:1, **37**: 6:1) als Laufmittel und anschließender Ausfällung aus 100 ml Methanol bei -18 °C. Sie werden ebenfalls als farblose Feststoffe erhalten.



- 37:** R =  $\text{C}_5\text{H}_{11}$   
**38:** R =  $\text{C}_6\text{H}_{13}$   
**39:** R =  $\text{C}_7\text{H}_{15}$   
**40:** R =  $\text{C}_8\text{H}_{17}$   
**41:** R =  $\text{C}_9\text{H}_{19}$   
**42:** R =  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$   
**43:** R =  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

### 3,4,5-Tripentyloxybenzoesäure (37)

Ansatz: 9.06 g (0.06 mol) Pentylbromid **52**  
 Ausbeute: 4.64 g (12.2 mmol / 61%)  
 Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 49 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 382 (2), 381 (14), 380 (56) [ $M^+$ ], 312 (1), 311 (10), 310 (42) [ $M^+ - C_5H_{11}$ ], 241 (4), 240 (26) [ $M^+ - 2 \times C_5H_{11}$ ], 171 (8), 170 (100), 169 (13) [ $M^+ - 3 \times C_5H_{11}$ ], 153 (4), 71 (6), 55 (3), 43 (20).

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.32 (s, 2H, 2-H, 6-H), 4.07-3.99 (m, 6H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.89-1.69 (m, 6H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.53-1.28 (m, 12H,  $OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 0.96-0.89 (m, 9H,  $CH_2CH_3$ ) ppm.

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 172.0 ( $C=O$ ), 152.8 (C-3, C-5), 143.1 (C-4), 123.6 (C-1), 108.5 (C-2, C-6), 73.5 (4- $OCH_2CH_2$ ), 69.2 (3- $OCH_2CH_2$ , 5- $OCH_2CH_2$ ), 29.9, 28.9, 28.2, 28.1, 22.5, 22.4 ( $OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 14.0 ( $CH_3$ ) ppm.

### 3,4,5-Trihexyloxybenzoesäure (38)

Ansatz: 9.90 g (0.06 mol) Hexylbromid **53**

Ausbeute: 3.56 g (8.42 mmol / 42%)

Reinheit: >95% ( $^1H$ -NMR)

DSC: K 39 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 424 (2), 423 (16), 422 (54) [ $M^+$ ], 340 (1), 339 (9), 338 (42) [ $M^+ - C_6H_{13}$ ], 255 (4), 254 (22) [ $M^+ - 2 \times C_6H_{13}$ ], 171 (9), 170 (100), 169 (20) [ $M^+ - 3 \times C_6H_{13}$ ], 153 (4), 85 (8), 55 (13), 43 (62).

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.33 (s, 2H, 2-H, 6-H), 4.08-4.00 (m, 6H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.89-1.69 (m, 6H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.56-1.24 (m, 18H,  $OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 0.91 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 9H,  $CH_2CH_3$ ) ppm.

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.9 ( $C=O$ ), 152.8 (C-3, C-5), 143.2 (C-4), 123.6 (C-1), 108.5 (C-2, C-6), 73.5 (4- $OCH_2CH_2$ ), 69.2 (3- $OCH_2CH_2$ , 5- $OCH_2CH_2$ ), 31.7, 31.5, 30.2, 29.2, 29.0, 25.7, 22.6 ( $OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 14.0 ( $CH_3$ ) ppm.



**3,4,5-Triheptyloxybenzoesäure (39)**

Ansatz: 10.8 g (0.06 mol) Heptylbromid **54**

Ausbeute: 3.99 g (8.59 mmol / 43%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 42 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 466 (5), 465 (31), 464 (100) [ $M^+$ ], 368 (2), 367 (12), 366 (50) [ $M^+ - C_7H_{15}$ ], 269 (3), 268 (18) [ $M^+ - 2 \times C_7H_{15}$ ], 171 (7), 170 (66), 169 (10) [ $M^+ - 3 \times C_7H_{15}$ ], 153 (2), 139 (1), 97 (2), 57 (23), 43 (8).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.32 (s, 2H, 2-H, 6-H), 4.07-3.99 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.89-1.68 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59-1.17 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup> $J$  = 6.6 Hz, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.9 (C=O), 152.8 (C-3, C-5), 143.2 (C-4), 123.6 (C-1), 108.5 (C-2, C-6), 73.5 (4-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 69.2 (3-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 5-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 31.8, 30.3, 29.2, 29.0, 26.0, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**3,4,5-Trioctyloxybenzoesäure (40)**

Ansatz: 11.6 g (0.06 mol) Octylbromid **55**

Ausbeute: 7.88 g (15.5 mmol / 78%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 54 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 508 (7), 507 (32), 506 (95) [ $M^+$ ], 396 (3), 395 (15), 394 (61) [ $M^+ - C_8H_{17}$ ], 283 (6), 282 (32) [ $M^+ - 2 \times C_8H_{17}$ ], 171 (10), 170 (100), 169 (14) [ $M^+ - 3 \times C_8H_{17}$ ], 153 (3), 139 (2), 111 (2), 83 (3), 71 (19), 57 (23), 43 (17).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.31 (s, 2H, 2-H, 6-H), 4.07-3.98 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85-1.68 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58-1.19 (m, 30H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup> $J$  = 7.1 Hz, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.8 (C=O), 152.8 (C-3, C-5), 143.2 (C-4), 123.6 (C-1), 108.5 (C-2, C-6), 73.5 (4- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 69.2 (3- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , 5- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 31.8, 30.3, 29.5, 29.3, 29.2, 26.0, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 3,4,5-Trinonyloxybenzoesäure (41)

Ansatz: 12.4 g (0.06 mol) Nonylbromid **56**

Ausbeute: 7.85 g (14.3 mmol / 72%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 48 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 551 (7), 550 (38), 549 (100) [ $\text{M}^+$ ], 425 (2), 424 (13), 423 (44) [ $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 297 (5), 296 (16) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 171 (7), 170 (58), 169 (9) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 153 (3), 127 (1), 109 (1), 85 (7), 71 (10), 57 (10), 43 (13).

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.32 (s, 2H, 2-H, 6-H), 4.07-3.99 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85-1.68 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.57-1.16 (m, 36H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.9 (C=O), 152.8 (C-3, C-5), 143.2 (C-4), 123.6 (C-1), 108.6 (C-2, C-6), 73.5 (4- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 69.2 (3- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , 5- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 30.3, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure (42)

Ansatz: 13.3 g (0.06 mol) Decylbromid **23**

Ausbeute: 10.4 g (17.5 mmol / 88%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 51 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 593 (9), 592 (38), 591 (100) [ $\text{M}^+$ ], 451 (15), 450 (46) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 311 (6), 310 (17) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 171 (7), 170 (59), 169 (10) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 153 (3), 139 (2), 97 (4), 85 (10), 71 (11), 57 (26), 43 (32).

[illegible]

### 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure (43)

Ansatz: 15.0 g (0.06 mol) Dodecylbromid **57**

Ausbeute: 9.20 g (13.6 mmol / 68%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 40 °C I

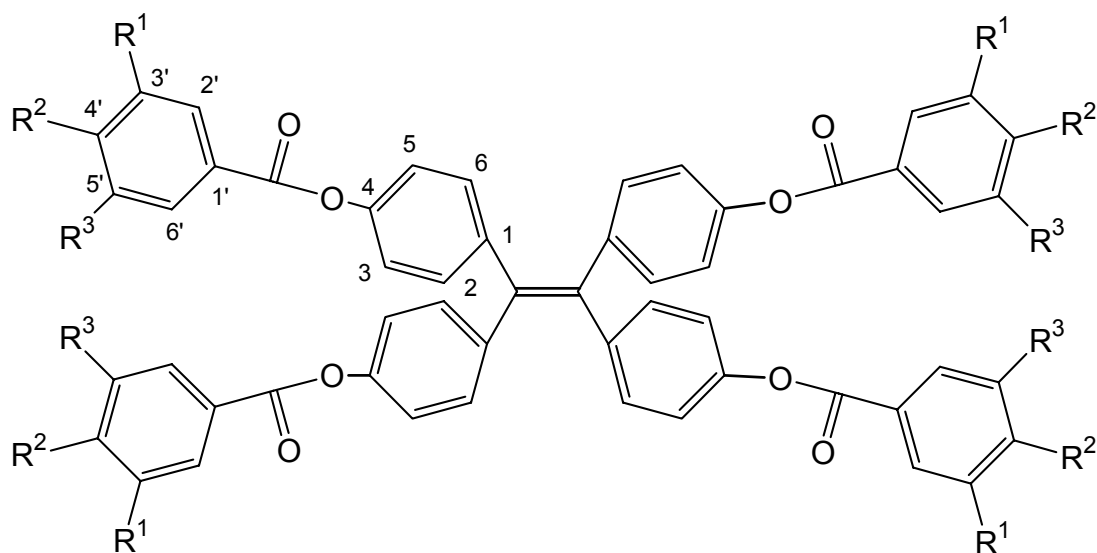
MS (EI):  $m/z$  (%) = 677 (2), 676 (5), 675 (13) [ $M^+$ ], 509 (3), 508 (18), 507 (52) [ $M^+ - C_{12}H_{25}$ ], 340 (3), 339 (20), 338 (82) [ $M^+ - 2 \times C_{12}H_{25}$ ], 171 (12), 170 (100), 169 (6) [ $M^+ - 3 \times C_{12}H_{25}$ ], 85 (7), 71 (10), 57 (17), 43 (12).

[illegible][illegible]

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Tetrakis[4-(alkyloxybenzoyloxy)phenyl]-ethene (25) - (33) <sup>[33]</sup>**

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird eine Lösung von 4.5 mmol der Alkyloxybenzoesäuren **35** - **43** in 40 ml Dichlormethan (**35**: Suspension) unter einer Stickstoffatmosphäre bei 0 °C mit 1.30 g (6.30 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 10 Minuten bei 0 °C gerührt wurde, wird eine Suspension von 244 mg (2.00 mmol) Dimethylaminopyridin (DMAP) und 0.40 g (1.00 mmol) Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethen **34** in 20 ml Dichlormethan zügig zugegeben. Die Reaktionsmischung wird mehrere Tage (**32**: 2 d,

**33**: 4 d, **25 - 31**: 6 d) bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Die organische Phase wird dreimal mit je 100 ml 1 N Salzsäure und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel s.u.) sowie Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether (**32** und **33**) bzw. Dichlormethan/Ethanol (**25 - 31**) werden die Tetrakis[4-(alkyloxybenzoyloxy)-phenyl]ethene **25 - 33** als farblose bis leicht gelbliche Feststoffe erhalten.



	$R^1$	$R^2$	$R^3$
<b>32</b>	H	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	H
<b>33</b>	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	H
<b>25</b>	$\text{OC}_5\text{H}_{11}$	$\text{OC}_5\text{H}_{11}$	$\text{OC}_5\text{H}_{11}$
<b>26</b>	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$
<b>27</b>	$\text{OC}_7\text{H}_{15}$	$\text{OC}_7\text{H}_{15}$	$\text{OC}_7\text{H}_{15}$
<b>28</b>	$\text{OC}_8\text{H}_{17}$	$\text{OC}_8\text{H}_{17}$	$\text{OC}_8\text{H}_{17}$
<b>29</b>	$\text{OC}_9\text{H}_{19}$	$\text{OC}_9\text{H}_{19}$	$\text{OC}_9\text{H}_{19}$
<b>30</b>	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$
<b>31</b>	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$

### Tetrakis[4-(4'-decyloxybenzoyloxy)phenyl]ethen (**32**)

Ansatz: 1.25 g (4.50 mmol) 4-Decyloxybenzoesäure **35**

Laufmittel: Petrolether/Essigester (15:1  $\rightarrow$  5:1)

Ausbeute: 0.26 g (0.18 mmol / 18%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 139 °C [50.5 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

R<sub>f</sub> = 0.32 (Petrolether/Essigester 10:1)

MS (MALDI-TOF): *m/z* = 1436.8 [M<sup>+</sup>], 1459.8 [M<sup>+</sup> + Na], 1475.8 [M<sup>+</sup> + K].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3072, 3051 (s, CH, Val. aromat.), 2928, 2871, 2855 (s, CH, Val., aliphatic.), 1731 (vs, C=O, Val.), 1608, 1580, 1512 (s, C=C, Val., aromat.), 1467, 1422 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1316, 1303, 1260, 1199, 1164, 1102, 1069 (s-vs, u.a. C-O-C, Val.), 845, 763 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 320 (3.86), 260 (4.52), 216 (4.47), 210 (4.62), 198 (4.70) nm.

CHN-Analyse: C <sub>94</sub> H <sub>116</sub> O <sub>12</sub> (1436.8466)	ber.	C 78.51%	H 8.14%
	gef.	C 78.29%	H 8.16%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.11 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 8H, 2'-H, 6'-H), 7.14 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.1 Hz, 8H, 3'-H, 5'-H), 4.04 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85-1.78 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.51-1.43 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38-1.24 (m, 48H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91-0.86 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.7 (C=O), 163.5 (C-4'), 149.7 (C-4), 140.7 (C-1), 139.7 (C=C), 132.4 (C-2, C-6), 132.2 (C-2', C-6'), 121.6 (C-1'), 121.2 (C-3, C-5), 114.2 (C-3', C-5'), 68.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 29.5, 29.3, 29.1, 26.0, 22.7, 22.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### Tetrakis[4-(3',4'-didecyloxybenzoyloxy)phenyl]ethen (33)

Ansatz: 1.96 g (4.50 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **36**

Laufmittel: Petrolether/Essigester (15:1 → 10:1)

Ausbeute: 0.72 g (0.35 mmol / 35%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 100 °C [138 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

R<sub>f</sub> = 0.41 (Petrolether/Essigester 10:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1845.2$   $[M^+]$ ,  $1868.3$   $[M^+ + Na]$ ,  $1884.2$   $[M^+ + K]$ .

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2934, 2872, 2862 (s, CH, Val.), 1737 (s, C=O, Val.), 1587, 1504 (s, C=C, Val., aromat.), 1467, 1459, 1430 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1387, 1336, 1230, 1191, 1166, 1114, 1048, 1016, 991, 955, 946 (s-vs, u.a. C-O-C, Val.), 858, 752 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 318 (4.39), 296 (4.66), 276 (4.78), 216 (5.19), 194 (4.97) nm.

CHN-Analyse: C<sub>114</sub>H<sub>156</sub>O<sub>20</sub> (1845.1190)      ber.    C 74.14%    H 8.52%  
   gef.    C 71.87%    H 8.30%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.39 (s, 8H, 2'-H, 6'-H), 7.15 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 4.08-4.03 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.87-1.74 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53-1.34 (m, 48H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.93 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 36H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.9 (C=O), 152.9 (C-3', C-5'), 149.7 (C-4), 143.0 (C-4'), 140.8 (C-1), 139.7 (C=C), 132.5 (C-2, C-6), 123.8 (C-1'), 121.2 (C-3, C-5), 108.5 (C-2', C-6'), 73.5, 69.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.0, 28.9, 28.2, 22.5, 22.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### Tetrakis[4-(3',4',5'-trihexyloxybenzoyloxy)phenyl]ethen (26)

Ansatz:        1.90 g (4.50 mmol) 3,4,5-Trihexyloxybenzoesäure **38**

Laufmittel:    Petrolether/Essigester (25:1 → 15:1)

Ausbeute:     1.52 g (0.76 mmol / 76%)

Reinheit:     >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 56 °C [16.9 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

R<sub>f</sub> = 0.32 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (MALDI-TOF): *m/z* = 2013.4 [M<sup>+</sup>], 2036.5 [M<sup>+</sup> + Na], 2052.5 [M<sup>+</sup> + K].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2932, 2871, 2859 (s, CH, Val.), 1736 (s, C=O, Val.), 1587, 1505 (s, C=C, Val., aromat.), 1468, 1460, 1431 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1385, 1337, 1227, 1192, 1166, 1116, 1017, 1002, 998, 962 (s-vs, u.a. C-O-C, Val.), 922, 861, 751 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 320 (4.40), 294 (4.70), 276 (4.80), 216 (5.21), 192 (5.04) nm.

CHN-Analyse: C <sub>138</sub> H <sub>204</sub> O <sub>20</sub> (2181.4946)	ber.	C 75.91%	H 9.43%
	gef.	C 74.54%	H 9.38%



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39 (s, 8H, 2'-H, 6'-H), 7.15 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 7.02 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 4.08-4.03 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.87-1.73 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.52-1.45 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.40-1.27 (m, 72H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.92-0.88 (m, 36H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.9 (C=O), 152.9 (C-3', C-5'), 149.7 (C-4), 143.0 (C-4'), 140.8 (C-1), 139.7 (C=C), 132.5 (C-2, C-6), 123.8 (C-1'), 121.2 (C-3, C-5), 108.5 (C-2', C-6'), 73.5, 69.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 31.8, 30.3, 29.3, 29.2, 29.0, 26.0, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### Tetrakis[4-(3',4',5'-trioctyloxybenzoyloxy)phenyl]ethen (28)

Ansatz: 2.28 g (4.50 mmol) 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäure **40**

Laufmittel: Petrolether/Essigester (30:1  $\rightarrow$  20:1)

Ausbeute: 1.70 g (0.72 mmol / 72%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 47 °C [21.1 kJ·mol $^{-1}$ ] Col<sub>h</sub> 63 °C [12.0 kJ·mol $^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.34 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 2349.9 [ $\text{M}^+$ ], 2371.9 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ], 2388.9 [ $\text{M}^+ + \text{K}$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2926, 2871, 2855 (s-vs, CH, Val.), 1735 (s, C=O, Val.), 1587, 1505 (m, C=C, Val., aromat.), 1467, 1459, 1431 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1386, 1337, 1232, 1194, 1166, 1116, 1017, 951 (s-vs, u.a. C-O-C, Val.), 860, 753 (m, =C-H, Def.) cm $^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 316 (4.44), 294 (4.70), 274 (4.81), 216 (5.21), 192 (4.95) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{150}\text{H}_{228}\text{O}_{20}$ (2349.6824)	ber.	C 76.61%	H 9.78%
	gef.	C 76.19%	H 9.79%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39 (s, 8H, 2'-H, 6'-H), 7.15 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 7.02 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 4.07-4.02 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.86-1.73 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51-1.45 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39-1.22 (m, 96H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.91-0.87 (m, 36H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.9 (C=O), 152.9 (C-3', C-5'), 149.7 (C-4), 143.0 (C-4'), 140.8 (C-1), 139.7 (C=C), 132.5 (C-2, C-6), 123.8 (C-1'), 121.2 (C-3, C-5), 108.5 (C-2', C-6'), 73.6, 69.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 31.8, 30.3, 29.5, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### Tetrakis[4-(3',4',5'-trinonyloxybenzoyloxy)phenyl]ethen (29)

Ansatz: 2.47 g (4.50 mmol) 3,4,5-Trinonyloxybenzoesäure **41**

Laufmittel: Petrolether/Essigester (30:1  $\rightarrow$  20:1)

Ausbeute: 1.82 g (0.72 mmol / 72%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 40 °C [ $84.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] Col<sub>h</sub> 68 °C [ $11.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.36 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 2517.9 [ $\text{M}^+$ ], 2541.1 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ], 2557.1 [ $\text{M}^+ + \text{K}$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2924, 2871, 2854 (s-vs, CH, Val.), 1735 (s, C=O, Val.), 1587, 1505 (m, C=C, Val., aromat.), 1468, 1431 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1388, 1338, 1231, 1194, 1166, 1118, 1066, 1018 (s-vs, u.a. C-O-C, Val.), 861, 752 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 330 (4.36), 300 (4.68), 276 (4.82), 216 (5.22), 192 (5.02) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{162}\text{H}_{252}\text{O}_{20}$ (2517.8702)	ber.	C 77.21%	H 10.09%
	gef.	C 76.14%	H 10.08%

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39 (s, 8H, 2'-H, 6'-H), 7.15 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 7.02 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 4.07-4.02 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.86-1.73 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.52-1.45 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39-1.21 (m, 120H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.91-0.87 (m, 36H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.9 (C=O), 152.9 (C-3', C-5'), 149.7 (C-4), 143.0 (C-4'), 140.8 (C-1), 139.7 (C=C), 132.5 (C-2, C-6), 123.8 (C-1'), 121.2 (C-3, C-5), 108.5 (C-2', C-6'), 73.6, 69.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 30.3, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

Ansatz: 3.04 g (4.50 mmol) 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure **43**  
 Laufmittel: Petrolether/Essigester (30:1 → 20:1)  
 Ausbeute: 1.22 g (0.40 mmol / 40%)  
 Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

$$R_f = 0.38 \text{ (Petrolether/Essigester 20:1)}$$

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2923, 2853 (s-vs, CH, Val.), 1735 (s, C=O, Val.), 1587, 1505 (m, C=C, Val., aromat.), 1468, 1430 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1387, 1337, 1302, 1230, 1195, 1166, 1119, 1017, 951 (s-vs, u.a. C-O-C, Val.), 861, 754, 721 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

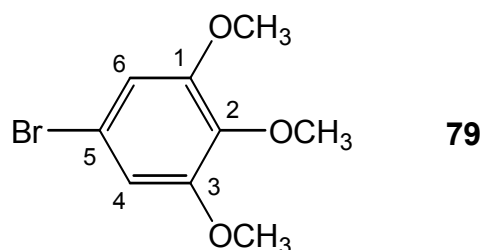
CHN-Analyse: C <sub>198</sub> H <sub>324</sub> O <sub>20</sub> (3022.4336)	ber.	C 78.61%	H 10.80%
	gef.	C 77.12%	H 9.46%

[illegible]

**5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol (79)** <sup>[57]</sup>

Zu einer Suspension von 18.3 g (0.10 mol) 3,4,5-Trimethoxyanilin **82** in 80 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Schwefelsäure wird bei 5 °C eine Lösung von 6.90 g (0.10 mol) NaNO<sub>2</sub> in 120 ml Wasser so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 10 °C steigt. Der entstandene Feststoff wird durch Zugabe von 150 ml 5 °C kaltem Wasser gelöst. Die Diazoniumsalzlösung wird zu einer unter Rückfluss erhitzten wässrigen CuBr-Lösung [zu deren Herstellung werden 9.99 g (0.04 mol) CuSO<sub>4</sub>, 2.03 g (32.0 mmol) Kupferspäne und 15.4 g (0.15 mol) NaBr in 1.6 ml konzentrierter Schwefelsäure und 100 ml Wasser drei Stunden unter Rückfluss erhitzt] innerhalb von 30 Minuten tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 Minuten unter

Rückfluss erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 250 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und noch zweimal mit je 250 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 250 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (3:1) als Laufmittel wird 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol **79** als farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 17.3 g (0.07 mol / 70%)

Reinheit: 96% (GC)

DSC: K 78 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 249 (7), 248 (96), 247 (7), 246 (100) [ $\text{M}^+$ ], 234 (4), 233 (60), 232 (6), 231 (62) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 205 (20), 203 (22) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{CH}_3$ ], 190 (14), 188 (18) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{CH}_3 - \text{OCH}_3$ ], 175 (10), 173 (12) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 2 \times \text{OCH}_3$ ], 157 (3) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{OCH}_3$ ], 137 (3), 124 (18) [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3^+$ ], 109 (5), 94 (3), 81 (5), 66 (7), 53 (4).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.70 (s, 2H, 4-H, 6-H), 3.83, 3.80 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

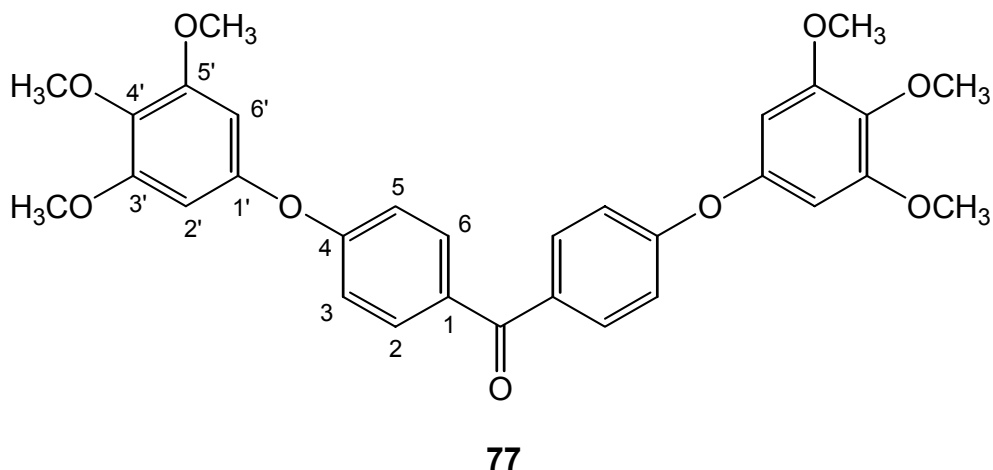
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.9 (C-1, C-3), 137.7 (C-2), 116.1 (C-5), 108.9 (C-4, C-6), 60.8, 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

#### Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenoxy)phenylketon (**77**) <sup>[60]</sup>

In einem Schlenkkolben werden vorsichtig 1.94 g (14.0 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausgeheizt, und unter einer Stickstoffatmosphäre werden 1.50 g (7.00 mmol) 4,4'-Dihydroxybenzophenon **22**, 3.45 g (14.0 mmol) 5-Brom-1,2,3-trimethoxybrombenzol **79**, 1.68 g (21.0 mmol)  $\text{CuO}$  und 30 ml Pyridin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Tage bei 140 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und nach Zugabe von 200 ml Dichlormethan filtriert. Die organische Phase wird zweimal mit je 200 ml 10%iger Salzsäure je eine Stunde lang kräftig gerührt, mit 200 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 200 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit

Dichlormethan/Essigester (10:1) als Laufmittel und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether werden Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyloxy)phenylketon **77** sowie als Nebenprodukt 4-Hydroxy-4'-(3'',4'',5''-trimethoxyphenyloxy)benzophenon **83** als farblose Feststoffe erhalten.

**Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyloxy)phenylketon (77)**



Ausbeute: 1.29 g (2.36 mmol / 34%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 125 °C I

$R_f = 0.33$  (Petrolether/Essigester 2:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 548 (7), 547 (33), 546 (100) [ $\text{M}^+$ ], 533 (3), 532 (17), 531 (44) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 503 (2), 473 (3), 395 (5), 394 (20) [ $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6^+$ ], 380 (4), 379 (15) [ $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_6^+$ ], 351 (1), 287 (1), 279 (4), 258 (6), 230 (2), 167 (4), 149 (10), 135 (3), 83 (4), 69 (5), 57 (12), 44 (16).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3088, 3070, 3058, 3003$  (s, CH, Val., aromat.), 2993, 2967, 2940, 2883, 2837 (s, CH, Val., aliphatic.), 1636 (m, C=O, Val.), 1600, 1590, 1562, 1498 (s, C=C, Val., aromat.), 1465, 1451, 1434, 1420 (s,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1300, 1281, 1243, 1222, 1189, 1178, 1159, 1128 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 996, 929, 853, 840, 809, 777, 769, 674 (m, u.a. =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

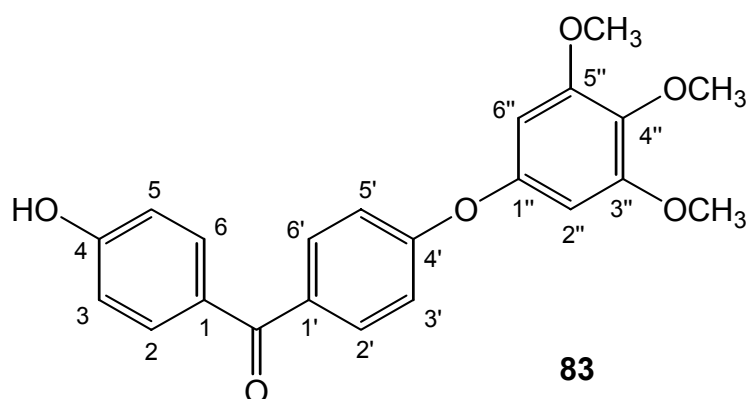
UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 324 (3.48), 292 (4.42), 272 (4.31), 226 (4.62), 206 (4.94) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_9$ (546.1890)	ber.	C 68.11%	H 5.54%
	gef.	C 67.58%	H 5.54%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.79 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, 2-H, 6-H), 7.02 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, 3-H, 5-H), 6.34 (s, 4H, 2'-H, 6'-H), 3.84 (s, 6H, 4'- $\text{OCH}_3$ ), 3.81 (s, 12H, 3'- $\text{OCH}_3$ , 5'- $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 194.1 (C=O), 161.6 (C-4), 154.1 (C-3', C-5'), 151.4 (C-1'), 135.0 (C-1), 132.2 (C-2, C-6), 132.0 (C-4'), 116.7 (C-3, C-5), 97.9 (C-2', C-6'), 61.0, 56.1 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

#### 4-Hydroxy-4'-(3'',4'',5''-trimethoxyphenoxy)benzophenon (83)



Ausbeute: 0.64 g (1.68 mmol / 24%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 173 °C I

$R_f$  = 0.27 (Petrolether/Essigester 2:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 382 (3), 381 (24), 380 (100) [ $\text{M}^+$ ], 367 (3), 366 (23), 365 (80) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 337 (6) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{CH}_3$ ], 190 (3), 149 (3), 121 (24), 93 (4), 84 (22), 65 (2), 51 (6), 49 (24).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3299 (br, s, OH, Val.), 3096, 3072, 3002 (s, CH, Val., aromat.), 2960, 2950, 2934, 2906, 2885, 2834, 2827 (s, CH, Val., aliphatic.), 1630 (s, C=O, Val.), 1602, 1584, 1567, 1514, 1498 (s, C=C, Val., aromat.), 1465, 1445, 1429, 1419 (s,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1315, 1288, 1225, 1198, 1182, 1167, 1153, 1135 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1010, 995, 929, 862, 840, 827, 774, 685, 581 (m, u.a. =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 306 (4.07), 288 (4.37), 278 (4.32), 226 (4.44), 200 (4.72) nm.

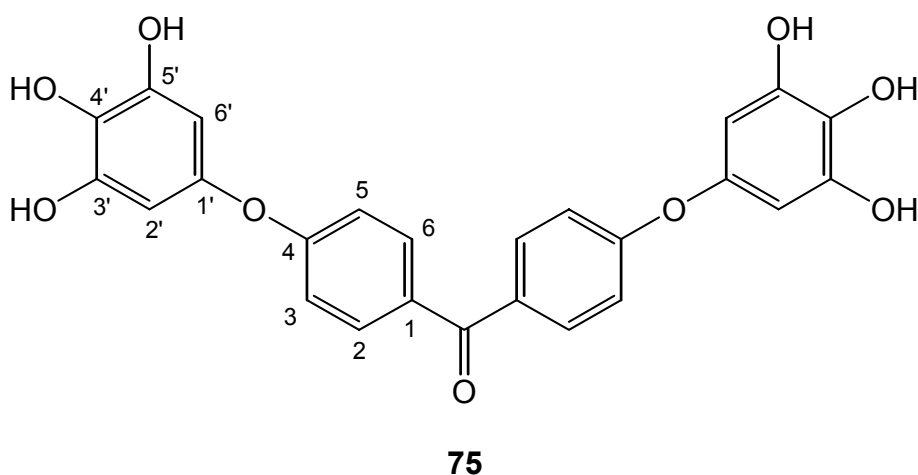
CHN-Analyse: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (380.1260)    ber.    C 69.45%    H 5.30%  
    gef.    C 67.88%    H 5.38%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, 2-H, 6-H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H, 3-H, 5-H), 6.34 (s, 2H, 2''-H, 6''-H), 3.86 (s, 3H, 4''-OCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 6H, 3''-OCH<sub>3</sub>, 5''-OCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 195.2 (C=O), 161.5 (C-4), 160.6 (C-4'), 154.0 (C-3'', C-5''), 151.5 (C-1''), 134.8 (C-1'), 132.7 (C-2, C-6'), 132.3 (C-2', C-6'), 129.7 (C-1), 116.7 (C-3', C-5'), 115.3 (C-3, C-5), 97.9 (C-2'', C-6''), 61.0, 56.2 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

### Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyloxy)phenylketon (**75**)

Eine Lösung von 3.00 g (5.49 mmol) Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyloxy)phenylketon **77** in 60 ml Dichlormethan wird bei -35 °C unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit 38.4 ml (38.4 mmol) BBr<sub>3</sub> (1.0 M in Dichlormethan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -35 °C und weitere 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden unter Eiskühlung 50 ml Wasser tropfenweise und danach weitere 50 ml Wasser sowie 50 ml Dichlormethan zügig zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und in 200 ml Essigester gelöst. Die organische Phase wird mit 200 ml 2 N Salzsäure und 200 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Essigester/Dichlormethan umkristallisiert, wobei Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyloxy)phenylketon **75** als rötlicher Feststoff erhalten wird.



Ausbeute: 2.11 g (4.56 mmol / 83%)  
 Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)



DSC: K 212 °C I

R<sub>f</sub> = 0.41 (Dichlormethan/Essigester 1:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 464 (5), 463 (26), 462 (100) [M<sup>+</sup>], 339 (15), 338 (70) [C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>], 322 (4), 284 (2), 256 (2), 246 (6), 245 (37), 244 (5) [C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>], 231 (14), 216 (6), 171 (3), 126 (13), 121 (36), 93 (5), 69 (5), 55 (8), 44 (34).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3395, 3388, 3315 (br, s, OH, Val.), 3091, 3065 (s, CH, Val., aromat.), 2927, 2856 (s, CH, Val., aliphat.), 1626 (s, C=O, Val.), 1599, 1546, 1534, 1508 (s, C=C, Val., aromat.), 1474, 1460, 1384, 1320, 1299, 1284, 1250, 1214, 1196, 1176, 1162, 1120 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 1047, 1037, 1028, 1001, 933, 858, 769 (m, u.a. =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 316 (3.87), 290 (4.34), 218 (4.66), 202 (4.84) nm.

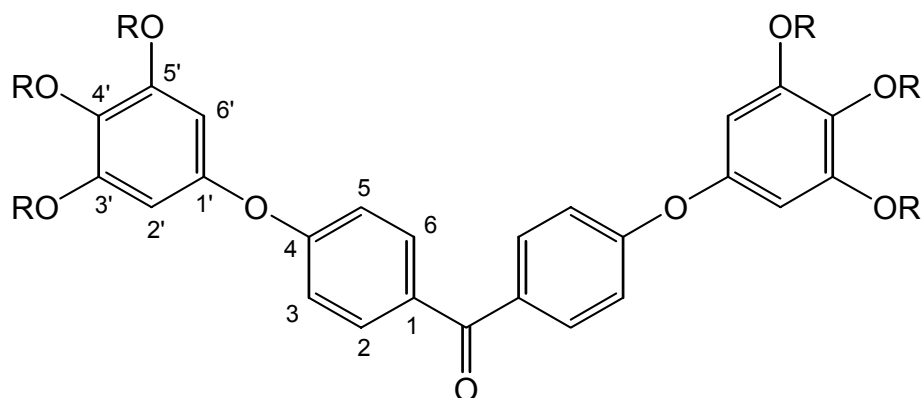
CHN-Analyse: C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> (462.0951)      ber.    C 64.92%    H 3.93%  
   gef.    C 57.87%    H 3.53%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.13 (s, 4H, 3'-OH, 5'-OH), 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H, 2-H, 6-H), 7.30 (s, 2H, 4'-OH), 7.04 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H, 3-H, 5-H), 6.21 (s, 4H, 2'-H, 6'-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 194.0 (C=O), 163.1 (C-4), 148.7 (C-1'), 147.5 (C-3', C-5'), 132.8 (C-2, C-6), 132.7 (C-1), 131.0 (C-4'), 117.2 (C-3, C-5), 100.8 (C-2', C-6') ppm.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)-phenylketone (67) - (72)

In einem Schlenkkolben werden vorsichtig 1.80 g (13.0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgeheizt und unter einer Stickstoffatmosphäre 20 ml abs. Dimethylformamid, 0.50 g (1.08 mmol) Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyloxy)phenylketon **75** und 6.49 mmol des jeweiligen Alkylbromids (s. u.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 44 Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend auf 50 g Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird über Celite abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 100 ml Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (**67** und **68**: 25:1, **69** - **72**: 30:1) als Laufmittel und Umkristallisation aus Dichlormethan/Ethanol (**69** und **72**) werden die Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenylketone **67** - **72** als farblose Feststoffe erhalten.

**67:** R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>**68:** R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>**69:** R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>**70:** R = C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>**71:** R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**72:** R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>**Di-4-(3',4',5'-triethoxyphenyloxy)phenylketon (67)**Ansatz: 1.26 g (6.49 mmol) Octylbromid **55**

Ausbeute: 1.02 g (0.90 mmol / 83%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 37 °C I

R<sub>f</sub> = 0.38 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI): *m/z* (%) = 1137 (2), 1136 (5), 1135 (6) [M<sup>+</sup>], 789 (12), 788 (50), 787 (100) [C<sub>51</sub>H<sub>79</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>], 674 (34) [C<sub>51</sub>H<sub>79</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 562 (5) [C<sub>51</sub>H<sub>79</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup> - 2 × C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 461 (3), 449 (26), 338 (12), 309 (3), 149 (3), 121 (38) [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 44 (90).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950, 2924, 2853 (vs, CH, Val.), 1654 (s, C=O, Val.), 1599, 1498 (s, C=C, Val., aromat.), 1468, 1437, 1415, 1386 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1304, 1280, 1225, 1163, 1150, 1117, 1064 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1020, 951, 927, 854, 842, 768, 574 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 310 (3.99), 288 (4.47), 236 (4.48), 208 (4.97) nm.

CHN-Analyse: C <sub>73</sub> H <sub>114</sub> O <sub>9</sub> (1134.8463)	ber.	C 77.19%	H 10.12%
	gef.	C 77.04%	H 10.24%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.78 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 4H, 2-H, 6-H), 7.01 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 4H, 3-H, 5-H), 6.30 (s, 4H, 2'-H, 6'-H), 3.95 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 4H, 4'-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.90 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 8H, 3'-, 5'-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.82-1.72 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.42 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36-1.23 (m, 48H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.90-0.84 (m, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 194.3 (C=O), 161.8 (C-4), 153.9 (C-3', C-5'), 150.9 (C-1'), 135.2 (C-1), 132.2 (C-2, C-6), 131.9 (C-4'), 116.6 (C-3, C-5), 99.1 (C-2', C-6'), 73.5, 69.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 31.8, 30.3, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 26.9, 26.1, 26.0, 22.7, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### Di-4-(3',4',5'-nonyloxyphenoxy)phenylketon (68)

Ansatz: 1.36 g (6.50 mmol) Nonylbromid **56**

Ausbeute: 0.96 g (0.79 mmol / 73%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 33 °C [ $82.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.44 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1219 (1) [ $\text{M}^+$ ], 846 (4), 845 (17), 844 (54), 843 (100) [ $\text{C}_{55}\text{H}_{87}\text{O}_6^+$ ], 719 (3), 718 (18), 717 (24) [ $\text{C}_{55}\text{H}_{87}\text{O}_6^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 468 (6), 467 (21) [ $\text{C}_{55}\text{H}_{87}\text{O}_6^+ - 3 \times \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 342 (5), 341 (20) [ $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6^+$ ], 214 (39) [ $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3^+$ ], 121 (50) [ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^+$ ], 57 (34).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2925, 2870, 2852 (vs, CH, Val.), 1654 (s, C=O, Val.), 1600, 1498 (s, C=C, Val., aromat.), 1468, 1436, 1388 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1303, 1282, 1227, 1182, 1162, 1150, 1117 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1021, 928, 853, 840 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 288 (4.48), 270 (4.34), 208 (5.00), 192 (4.92) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{79}\text{H}_{126}\text{O}_9$ (1218.9402)	ber.	C 77.77%	H 10.42%
	gef.	C 77.63%	H 10.60%

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.78 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, 2-H, 6-H), 7.01 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, 3-H, 5-H), 6.30 (s, 4H, 2'-H, 6'-H), 3.95 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4H, 4'- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.90 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 8H, 3'-, 5'- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82-1.72 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51-1.42 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.37-1.21 (m, 60H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.90-0.86 (m, 18H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 194.2 (C=O), 161.8 (C-4), 153.9 (C-3', C-5'), 150.8 (C-1'), 135.2 (C-1), 132.2 (C-2, C-6), 131.9 (C-4'), 116.5 (C-3, C-5), 99.1 (C-2', C-6'), 73.5, 69.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 30.3, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 26.9, 26.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

[illegible]

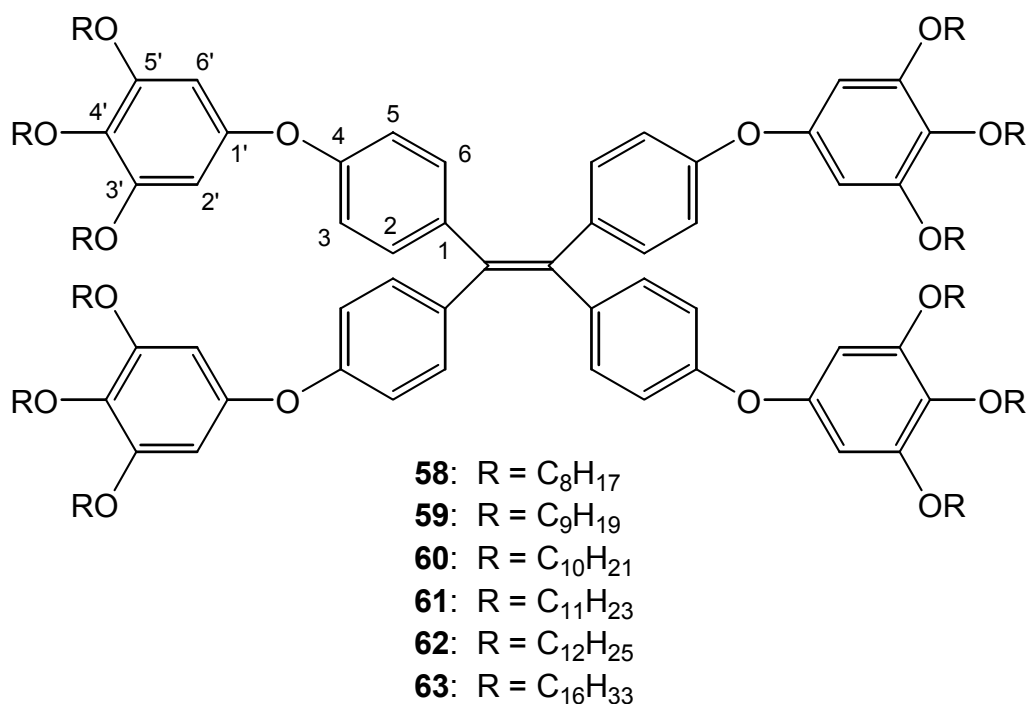
[illegible]

[illegible]

[illegible]

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenyl]ethene (**58**) - (**63**) <sup>[45]</sup>

In einem Schlenkkolben werden 3.5 ml abs. Tetrahydrofuran unter einer Stickstoffatmosphäre bei 0 °C mit  $\text{TiCl}_4$  versetzt. Zu der Reaktionsmischung werden sukzessive Zinkstaub und Pyridin zügig sowie eine Lösung des entsprechenden Di-4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenylketons **67** - **72** in 2 ml Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 20 Stunden bei 60 °C gerührt wurde, werden 10 ml 10%ige  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung und 10 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (30:1) als Laufmittel werden die Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)phenyl]ethene **58** - **62** in Form von gelblichen Ölen sowie **63** nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Ethanol als gelblicher Feststoff erhalten.



#### Tetrakis[4-(3',4',5'-trioctyloxyphenyloxy)phenyl]ethen (**58**)

Ansatz: 0.50 ml (0.50 mmol)  $\text{TiCl}_4$  (1.0 M in Dichlormethan), 65.4 mg (1.00 mmol) Zinkstaub, 31  $\mu\text{l}$  Pyridin, 0.50 g (0.44 mmol) Di-4-(3',4',5'-trioctyloxyphenyloxy)phenylketon **67**

Ausbeute: 0.27 g (0.12 mmol / 55%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )



Schmp.: 54 °C (polarisationsmikroskopisch ermittelt)

R<sub>f</sub> = 0.56 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 2237.7 [ $M^+$ ], 2260.7 [ $M^+ + Na$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3033 (s, CH, Val. aromat.), 2955, 2926, 2870, 2856 (vs, CH, Val., aliph.), 1593, 1495 (s, C=C, Val.), 1469, 1439, 1384 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1221, 1166, 1115 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1017, 833 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 362 (4.02), 330 (4.30), 296 (4.36), 266 (4.66), 208 (5.29) nm.

CHN-Analyse: C <sub>146</sub> H <sub>228</sub> O <sub>16</sub> (2237.7027)	ber. C 78.29%	H 10.27%
	gef. C 78.42%	H 10.56%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.99 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 6.73 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 6.20 (s, 8H, 2'-H, 6'-H), 3.92-3.85 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.79-1.70 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.40 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36-1.23 (m, 96H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.90-0.86 (m, 36H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 156.1 (C-4), 153.6 (C-3', C-5'), 152.3 (C-1'), 139.1 (C=C), 138.4 (C-1), 134.4 (C-4'), 132.6 (C-2, C-6), 117.3 (C-3, C-5), 98.1 (C-2', C-6'), 73.5, 69.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 31.8, 30.3, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### Tetrakis[4-(3',4',5'-trinonyloxyphenyloxy)phenyl]ethen (59)

Ansatz: 0.50 ml (0.50 mmol) TiCl<sub>4</sub> (1.0 M in Dichlormethan), 65.4 mg (1.00 mmol) Zinkstaub, 31  $\mu$ l Pyridin, 0.54 g (0.44 mmol) Di-4-(3',4',5'-trinonyloxyphenyloxy)phenylketon **68**

Ausbeute: 0.30 g (0.12 mmol / 57%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

Schmp.: 43 °C (polarisationsmikroskopisch ermittelt)

R<sub>f</sub> = 0.57 (Petrolether/Essigester 20:1)



UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 354 (4.06), 330 (4.22), 278 (4.56), 266 (4.63), 208 (5.29) nm.

[illegible][illegible]

Ansatz: 0.50 ml (0.50 mmol)  $\text{TiCl}_4$  (1.0 M in Dichlormethan), 65.4 mg (1.00 mmol) Zinkstaub, 31  $\mu\text{l}$  Pyridin, 0.61 g (0.44 mmol) Di-4-(3',4',5'-triundecyloxyphenyl-oxy)phenylketon **70**

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 42 °C [134 kJ·mol<sup>-1</sup>] I (1. Aufheizen)  
 I 11 °C [7.13 kJ·mol<sup>-1</sup>] Col<sub>h</sub> (1. Abkühlen)  
 Col<sub>h</sub> 17 °C [6.58 kJ·mol<sup>-1</sup>] I (2. Aufheizen)

$$R_f = 0.55 \text{ (Petrolether/Essigester 20:1)}$$

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 2742.2$   $[M^+]$ ,  $2765.2$   $[M^+ + Na]$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 328 (4.22), 300 (4.27), 264 (4.62), 208 (5.27) nm.

[illegible][illegible]

Ansatz: 0.50 ml (0.50 mmol)  $\text{TiCl}_4$  (1.0 M in Dichlormethan), 65.4 mg (1.00 mmol) Zinkstaub, 31  $\mu\text{l}$  Pyridin, 0.65 g (0.44 mmol) Di-4-(3',4',5'-tridodecyloxyphenyl-oxy)phenylketon **71**

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 52 °C [156 kJ·mol<sup>-1</sup>] I (1. Aufheizen)  
I 17 °C [0.91 kJ·mol<sup>-1</sup>] Col<sub>h</sub> (1. Abkühlen)  
Col<sub>h</sub> 23 °C [8.77 kJ·mol<sup>-1</sup>] I (2. Aufheizen)

$$R_f = 0.56 \text{ (Petrolether/Essigester 20:1)}$$

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 2910.3$   $[M^+]$ ,  $2933.3$   $[M^+ + Na]$ .

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2920, 2872, 2851 (vs, CH, Val.), 1592, 1498 (s, C=C, Val.), 1468, 1439, 1386 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1261, 1225, 1166, 1131, 1121 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1019, 804, 721 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse: C <sub>194</sub> H <sub>324</sub> O <sub>16</sub> (2910.4539)	ber.	C 79.99%	H 11.22%
	gef.	C 79.67%	H 11.35%

[illegible]

Ansatz: 0.50 ml (0.50 mmol) TiCl<sub>4</sub> (1.0 M in Dichlormethan), 65.4 mg (1.00 mmol) Zinkstaub, 31 µl Pyridin, 0.80 g (0.44 mmol) Di-4-(3',4',5'-trihexadecyloxyphenoxy)phenylketon **72**

Ausbeute: 0.48 g (0.13 mmol / 61%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)


$$R_f = 0.57 \text{ (Petrolether/Essigester 20:1)}$$

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2920, 2851 (vs, CH, Val.), 1594, 1496 (s, C=C, Val.), 1468 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1223, 1118 (m-s, u.a. C-O-C, Val.) cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse: C <sub>242</sub> H <sub>420</sub> O <sub>16</sub> (3583.2051)	ber.	C 81.04%	H 11.81%
	gef.	C 81.10%	H 11.97%

[illegible]

### 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure (81)



$R_f = 0.83$  (Aceton/Dichlormethan 3:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 584 (6), 583 (24), 582 (100), 581 (63), 580 (16) [ $3 \times M^+ - 3 \times H_2O$ ], 334 (34) [ $C_{18}H_{22}O_6^+$ ], 319 (23) [ $C_{17}H_{19}O_6^+$ ], 291 (8) [ $C_{15}H_{15}O_6^+$ ], 212 (63) [ $M^+$ ], 197 (36) [ $M^+ - CH_3$ ], 168 (50) [ $M^+ - B(OH)_2$ ], 153 (30) [ $M^+ - B(OH)_2 - CH_3$ ], 110 (14), 86 (15), 61 (17), 43 (88).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3448, 3373 (br, s, OH, Val.), 3072, 3010 (s, CH, Val., aromat.), 2980, 2958, 2939, 2840 (vs, CH, Val., aliphatic.), 1585, 1510 (s, C=C, Val., aromat.), 1459, 1449, 1412, 1383, 1351 (m-s, CH<sub>3</sub>, Def.), 1294, 1247, 1231, 1183, 1131, 1084 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 996, 990, 848, 799, 776 (m, =C-H, Def.)  $cm^{-1}$ .

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon_{max}$ ) = 282 (3.32), 246 (3.94), 210 (4.63) nm.

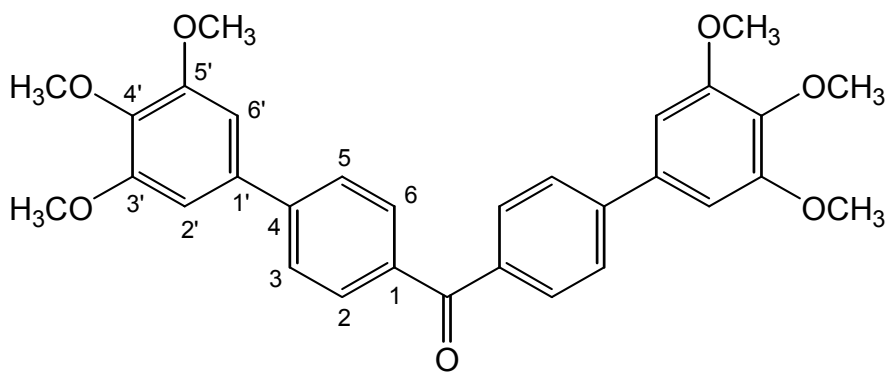
CHN-Analyse:	$C_9H_{13}BO_5$ (211.0892)	ber.	C 51.16%	H 6.21%	B 4.74%
		gef.	C 51.42%	H 6.37%	B 5.30%

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3COCD_3$ ):  $\delta$  = 7.19 (s, 2H, 2-H, 6-H), 7.14 (s, 2H, OH), 3.82 (s, 6H, 3-OCH<sub>3</sub>, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 3H, 4-OCH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3COCD_3$ ):  $\delta$  = 153.9, 141.4 (C-1, C-3, C-4, C-5), 112.1 (C-2, C-6), 60.4 (4-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>, 5-OCH<sub>3</sub>) ppm.

#### Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenylketon (**78**)<sup>[62]</sup>

Eine Lösung von 0.95 g (2.80 mmol) 4,4'-Dibrombenzophenon **80** in 50 ml entgastem Dimethoxyethan wird unter einer Stickstoffatmosphäre nacheinander mit einer Lösung von 10.5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 50 ml entgastem Wasser (2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg.), 0.24 g (0.21 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 1.48 g (7.00 mmol) 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure **81** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 60 Stunden bei 100 °C gerührt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 200 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittel im Vakuum und Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (1:1) als Laufmittel wird Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenylketon **78** als gelblicher Feststoff erhalten.

**78**

Ausbeute: 1.47 g (2.80 mmol / quant.)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 149 °C I

$R_f = 0.56$  (Petrolether/Essigester 1:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 516 (6), 515 (34), 514 (100) [ $M^+$ ], 501 (2), 500 (11), 499 (36) [ $M^+ - \text{CH}_3$ ], 472 (1), 471 (7) [ $M^+ - 3 \times \text{CH}_3$ ], 441 (5) [ $M^+ - 5 \times \text{CH}_3$ ], 413 (2), 272 (1), 271 (10) [ $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4^+$ ], 257 (4) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4^+$ ], 243 (2) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3^+$ ], 213 (4), 128 (3), 55(1), 44 (1).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2998, 2987, 2970, 2937, 2837$  (s, CH, Val.), 1656 (s, C=O, Val.), 1604, 1587, 1557, 1519, 1498 (s, C=C, Val., aromat.), 1463, 1452, 1423, 1396 (s,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1344, 1317, 1299, 1285, 1274, 1247, 1182, 1131 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 997, 932, 875, 847, 821, 771 (m, u.a. =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 318 (4.52), 246 (4.37), 206 (4.86) nm.

CHN-Analyse:	$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_7$ (514.1992)	ber.	C 72.35%	H 5.88%
		gef.	C 71.38%	H 5.97%

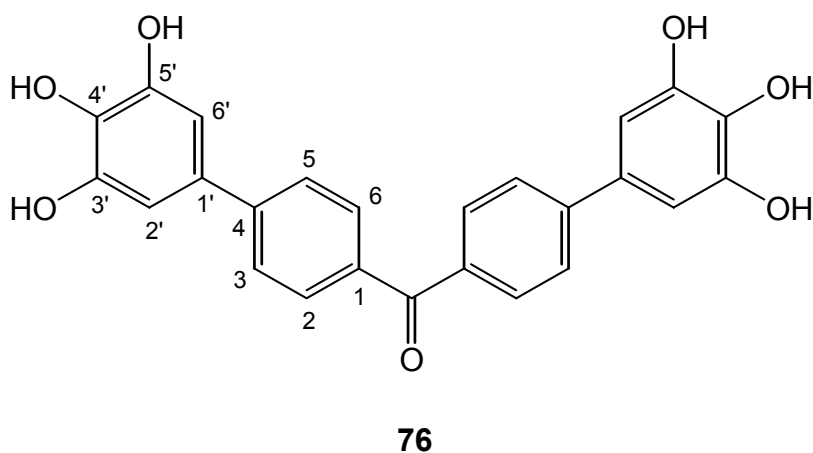
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.91$  (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H, 2-H, 6-H), 7.68 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H, 3-H, 5-H), 6.84 (s, 4H, 2'-H, 6'-H), 3.95 (s, 12H, 3'- $\text{OCH}_3$ , 5'- $\text{OCH}_3$ ), 3.91 (s, 6H, 4'- $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 195.7$  (C=O), 153.6 (C-3', C-5'), 145.3 (C-4), 138.4, 135.8 (C-1', C-4'), 136.3 (C-1), 130.6 (C-2, C-6), 126.9 (C-3, C-5), 104.6 (C-2', C-6'), 60.9, 56.2 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.



**Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)phenylketon (76)**

Eine Lösung von 1.29 g (2.50 mmol) Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenylketon **78** in 30 ml Dichlormethan wird bei -70 °C unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit 17.5 ml (17.5 mmol) BBr<sub>3</sub> (1.0 M in Dichlormethan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -70 °C und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden unter Eiskühlung 30 ml Wasser tropfenweise und danach weitere 20 ml Wasser sowie 20 ml Dichlormethan zügig zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und in 250 ml Essigester gelöst. Die organische Phase wird mit 200 ml 2 N Salzsäure und 200 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Aceton/Dichlormethan umkristallisiert, wobei Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyloxy)phenylketon **76** als grünlicher Feststoff erhalten wird.



Ausbeute: 0.77 g (1.79 mmol / 72%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 327 °C I

R<sub>f</sub> = 0.32 (Dichlormethan/Essigester 1:1)

MS (EI): *m/z* (%) = 432 (3), 431 (24), 430 (100), 429 (6) [M<sup>+</sup>], 413 (3) [M<sup>+</sup> - OH], 382 (1), 373 (3), 307 (2), 306 (12), 305 (2) [C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>], 230 (8), 229 (56) [C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>], 216 (9), 215 (49) [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>], 201 (6) [C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>], 183 (8), 156 (4), 155 (19), 104 (10), 91 (12), 77 (8), 55 (6), 44 (14).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3441, 3330 (br, s, OH, Val.), 1635 (s, C=O, Val.), 1615, 1599, 1542, 1501 (s, C=C, Val., aromat.), 1463, 1408, 1374, 1349, 1314, 1293, 1244, 1209, 1196, 1179, 1153, 1124 (m-vs, u.a. C-O, Val.), 1032, 933, 893, 842, 830, 772 (m, u.a. =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon_{\max}$ ) = 330 (4.45), 236 (4.42), 208 (4.76), 196 (4.74) nm.

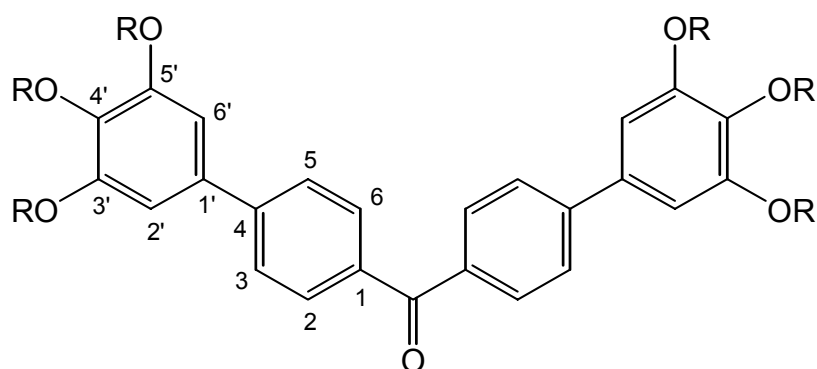
CHN-Analyse: C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (430.1053)    ber.    C 69.75%    H 4.22%  
    gef.    C 66.64%    H 4.49%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.10 (s, 4H, 3'-OH, 5'-OH), 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H, 2-H, 6-H), 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H, 3-H, 5-H), 7.61 (s, 2H, 4'-OH), 6.83 (s, 4H, 2'-H, 6'-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 195.6 (C=O), 147.1 (C-3', C-5'), 145.9 (C-4), 136.7 (C-1), 134.5 (C-1'), 131.8 (C-4'), 131.2 (C-2, C-6), 127.0 (C-3, C-5), 107.1 (C-2', C-6') ppm.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Di-4-(3',4',5'-trialkoxoxyphenyl)phenylketone (**73**) und (**74**)

In einem Schlenkkolben wird vorsichtig K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgeheizt und unter einer Stickstoffatmosphäre abs. Dimethylformamid, Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)phenylketon **76** und das entsprechende Alkylbromid **23** bzw. **55** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird vier Tage bei 80 °C gerührt und anschließend auf 50 g Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird über Celite abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 150 ml Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (20:1) als Laufmittel werden die Di-4-(3',4',5'-trialkoxoxyphenyl)phenylketone **73** und **74** als farblose Feststoffe erhalten.



**73:** R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

**74:** R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

### Di-4-(3',4',5'-trioctyloxyphenyl)phenylketon (**73**)

Ansatz: 0.97 g (7.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.25 g (0.58 mmol) Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)phenylketon **76**, 0.68 g (3.50 mmol) Octylbromid **55**, 10 ml Dimethylformamid

Ausbeute: 0.45 g (0.41 mmol / 70%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 68 °C I

R<sub>f</sub> = 0.39 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1103 (100) [M<sup>+</sup>], 991 (16) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 879 (19) [M<sup>+</sup> - 2 × C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 766 (6) [M<sup>+</sup> - 3 × C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 654 (6), 653 (8) [M<sup>+</sup> - 4 × C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 542 (6), 541 (8) [M<sup>+</sup> - 5 × C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 430 (16), 429 (18) [M<sup>+</sup> - 6 × C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 327 (3), 271 (2), 229 (5), 207 (11), 71 (12), 57 (18).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2924, 2871, 2853 (vs, CH, Val.), 1654 (s, C=O, Val.), 1604, 1586, 1519, 1498 (s, C=C, Val., aromat.), 1467, 1433, 1398, 1343 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1319, 1298, 1289, 1247, 1182, 1131, 1118 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 933, 823, 771 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 318 (4.56), 250 (4.39), 236 (4.48), 206 (4.89) nm.

CHN-Analyse: C<sub>73</sub>H<sub>114</sub>O<sub>7</sub> (1102.8565) ber. C 79.43% H 10.42%  
gef. C 79.43% H 10.50%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.89 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 4H, 2-H, 6-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 4H, 3-H, 5-H), 6.83 (s, 4H, 2'-H, 6'-H), 4.06 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 8H, 3'-, 5'-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 4H, 4'-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.88-1.75 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.47 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91-0.87 (m, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 195.8 (C=O), 153.5 (C-3', C-5'), 145.4 (C-4), 138.8, 135.2 (C-1', C-4'), 136.2 (C-1), 130.6 (C-2, C-6), 126.8 (C-3, C-5), 106.2 (C-2', C-6'), 73.6, 69.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 31.8, 30.4, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### Di-4-(3',4',5'-tridecyloxyphenyl)phenylketon (74)

Ansatz: 1.93 g (14.0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.50 g (1.16 mmol) Di-4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)-phenylketon **76**, 1.54 g (7.00 mmol) Decylbromid **23**, 20 ml Dimethylformamid

Ausbeute: 1.23 g (0.97 mmol / 83%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 65 °C I

R<sub>f</sub> = 0.42 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1274 (3), 1273 (10), 1272 (94), 1271 (100)  $[M^+]$ , 1133 (2), 1132 (6), 1131 (11)  $[M^+ - C_{10}H_{21}]$ , 993 (1), 992 (9), 991 (10)  $[M^+ - 2 \times C_{10}H_{21}]$ , 851 (5)  $[M^+ - 3 \times C_{10}H_{21}]$ , 709 (12)  $[M^+ - 4 \times C_{10}H_{21}]$ , 570 (7), 569 (8)  $[M^+ - 5 \times C_{10}H_{21}]$ , 429 (16)  $[M^+ - 6 \times C_{10}H_{21}]$ , 401 (3), 285 (1), 229 (3), 111 (1), 71 (7), 57 (14).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2922, 2871, 2851 (vs, CH, Val.), 1654 (s, C=O, Val.), 1604, 1586, 1519, 1498 (s, C=C, Val., aromat.), 1467, 1433, 1398, 1343 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1319, 1288, 1249, 1182, 1131, 1120 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 933, 823, 771 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 318 (4.56), 252 (4.37), 238 (4.47), 208 (4.89), 198 (4.83) nm.

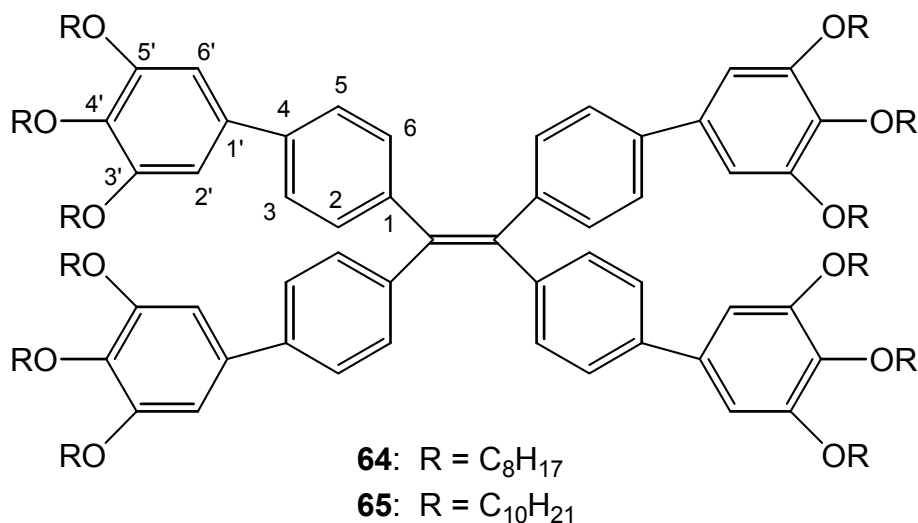
CHN-Analyse: C<sub>85</sub>H<sub>138</sub>O<sub>7</sub> (1271.0443) ber. C 80.25% H 10.94%  
gef. C 79.63% H 10.87%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.89 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 4H, 2-H, 6-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 4H, 3-H, 5-H), 6.82 (s, 4H, 2'-H, 6'-H), 4.06 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 8H, 3'-, 5'-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 4H, 4'-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.88-1.75 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54-1.47 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91-0.87 (m, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 195.8 (C=O), 153.5 (C-3', C-5'), 145.4 (C-4), 138.8, 135.2 (C-1', C-4'), 136.2 (C-1), 130.6 (C-2, C-6), 126.8 (C-3, C-5), 106.2 (C-2', C-6'), 73.6, 69.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 30.4, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)-phenyl]ethene (64) und (65) <sup>[45]</sup>

Die Darstellung erfolgt analog zur Darstellung der Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyloxy)-phenyl]ethene **58** - **63**. Nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (s.u.) als Laufmittel werden die Tetrakis[4-(3',4',5'-trialkyloxyphenyl)-phenyl]ethene **64** und **65** als gelbe Öle erhalten.



### Tetrakis[4-(3',4',5'-trioctyloxyphenyl)phenyl]ethen (**64**)

Ansatz: 0.40 ml (0.40 mmol) TiCl<sub>4</sub> (1.0 M in Dichlormethan), 52.0 mg (0.80 mmol) Zinkstaub, 25 µl Pyridin, 0.39 g (0.35 mmol) Di-4-(3',4',5'-trioctyloxyphenyl)-phenylketon **73**

Laufmittel: Petrolether/Essigester (20:1)

Ausbeute: 0.08 g (36.8 µmol / 21%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: Col<sub>h</sub> 53 °C [6.41 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

R<sub>f</sub> = 0.55 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (MALDI-TOF): *m/z* = 2173.8 [M<sup>+</sup>].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2926, 2871, 2856 (s-vs, CH, Val.), 1586, 1496 (s, C=C, Val.), 1468, 1432, 1398, 1384, 1343 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1246, 1115 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 820 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 352 (4.25), 292 (4.83), 210 (5.16) nm.

CHN-Analyse: C<sub>146</sub>H<sub>228</sub>O<sub>12</sub> (2173.7231)

ber. C 80.60% H 10.57%

gef. C 80.43% H 10.46%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.35 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 7.15 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 6.76 (s, 8H, 2'-H, 6'-H), 4.02 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 16H, 3'-, 5'- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.98 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 8H, 4'- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83-1.74 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.43 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.37-1.23 (m, 96H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.90-0.87 (m, 36H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.4 (C-3', C-5'), 142.7, 139.1 (C-4, C-1), 140.2 (C=C), 138.0 (C-1'), 135.8 (C-4'), 131.8 (C-2, C-6), 126.1 (C-3, C-5), 105.7 (C-2', C-6'), 73.5, 69.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 30.3, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### Tetrakis[4-(3',4',5'-tridecyloxyphenyl)phenyl]ethen (65)

Ansatz: 0.75 ml (0.75 mmol)  $\text{TiCl}_4$  (1.0 M in Dichlormethan), 98.1 mg (1.50 mmol) Zinkstaub, 47  $\mu\text{l}$  Pyridin, 0.84 g (0.66 mmol) Di-4-(3',4',5'-tridecyloxyphenyl)-phenylketon **74**

Laufmittel: Petrolether/Essigester (25:1)

Ausbeute: 0.23 g (91.6  $\mu\text{mol}$  / 28%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC:  $\text{Col}_h$  61  $^\circ\text{C}$  [ $8.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.62 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 2510.3 [ $\text{M}^+$ ], 2533.3 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ].

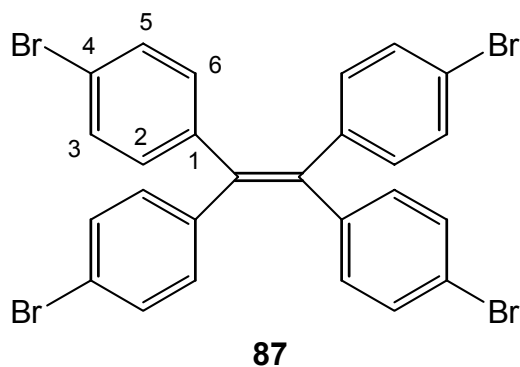
FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2925, 2854 (s-vs, CH, Val.), 1586, 1493 (s, C=C, Val.), 1468, 1384, 1342 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1245, 1116 (m-s, u.a. C-O-C, Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 352 (4.36), 300 (4.81), 210 (5.15) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{170}\text{H}_{276}\text{O}_{12}$ (2510.0987)	ber.	C 81.27%	H 11.08%
	gef.	C 81.11%	H 11.25%

[illegible]

In einem 250 ml Becherglas wird der Boden dünn mit 5.00 g (15.0 mmol) feinpulverigem Tetraphenylethen **7** bedeckt. Der Feststoff wird mit 23.4 g (0.15 mol, 7.5 ml) Brom übergossen, und die Reaktionsmischung wird 16 Stunden stehengelassen. Der entstandene Feststoff wird in 120 ml heißem Toluol gelöst. Die Lösung wird auf 20 ml eingengt, und der ausgefallene Feststoff wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur abfiltriert und mit wenig Petrolether gewaschen. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (20:1) als Laufmittel wird Tetra(4-bromphenyl)ethen **87** als farbloser Feststoff erhalten.



Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 247 °C I

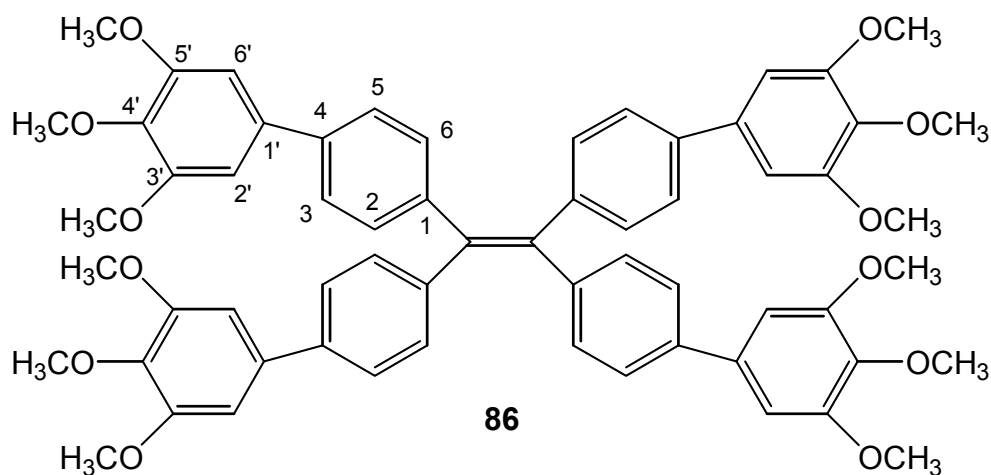
MS (EI):  $m/z$  (%) = 652 (12), 650 (58), 648 (94), 646 (66), 644 (14) [ $M^+$ ], 572 (33), 570 (88), 568 (95), 566 (30) [ $M^+ - Br$ ], 490 (25), 488 (27), 486 (10) [ $M^+ - 2 \times Br$ ], 410 (30), 408 (28) [ $M^+ - 3 \times Br$ ], 329 (34), 327 (78), 325 (24) [ $C_{13}H_{11}Br_2^+$ ], 254 (12), 252 (100), 250 (42) [ $C_7H_8Br_2^+$ ], 163 (75), 149 (39), 111 (22), 83 (34), 69 (41), 57 (62).

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.26 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 6.84 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 8H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 141.4 (C-1), 139.6 (C=C), 132.7 (C-3, C-5), 131.3 (C-2, C-6), 121.3 (C-4) ppm.

### Tetrakis[4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenyl]ethen (**86**) <sup>[62]</sup>

Die Durchführung erfolgt zunächst analog zur Darstellung von Di-4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)-phenylketon **78**. Verwendet werden 0.50 g (0.77 mmol) Tetra(4-bromphenyl)ethen **87**, 0.98 g (4.63 mmol) 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure **81**, 133 mg (0.12 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$ , 30 ml Dimethoxyethan und 30 ml 2M  $Na_2CO_3$ -Lösung. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 100 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase wird mit 100 ml Diethylether und zweimal mit je 150 ml Essigester extrahiert. Die Etherphase wird verworfen, und die vereinigten Essigesterphasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (10:1  $\rightarrow$  4:1) als Laufmittel, Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan sowie erneute Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (5:1) als Laufmittel. Tetrakis[4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenyl]ethen **86** wird als gelber Feststoff erhalten.





Ausbeute: 0.43 g (0.43 mmol / 56%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 264 °C I

$R_f$  = 0.56 (Dichlormethan/Essigester 5:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1000 (4), 999 (16), 998 (58), 997 (100)  $[\text{M}^+]$ , 982 (1)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 831 (2)  $[\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3]$ , 498 (15)  $[\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_3^+]$ , 303 (1), 284 (3), 230 (3), 168 (8)  $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3^+]$ , 83 (12), 69 (17), 44 (28).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3024 (s, CH, Val., aromat.), 2995, 2934, 2834 (s, CH, Val., aliphat.), 1586, 1554, 1497 (s, C=C, Val.), 1463, 1452, 1431, 1419, 1397, 1345 (m-s, CH<sub>3</sub>, Def.), 1248, 1186, 1172, 1128, 1106 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1078, 1005, 821, 801, 773 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 390 (4.03), 348 (4.53), 302 (4.88), 200 (5.29) nm.

CHN-Analyse:	$\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{O}_{12}$ (996.4085)	ber.	C 74.67%	H 6.07%
		gef.	C 73.16%	H 6.19%

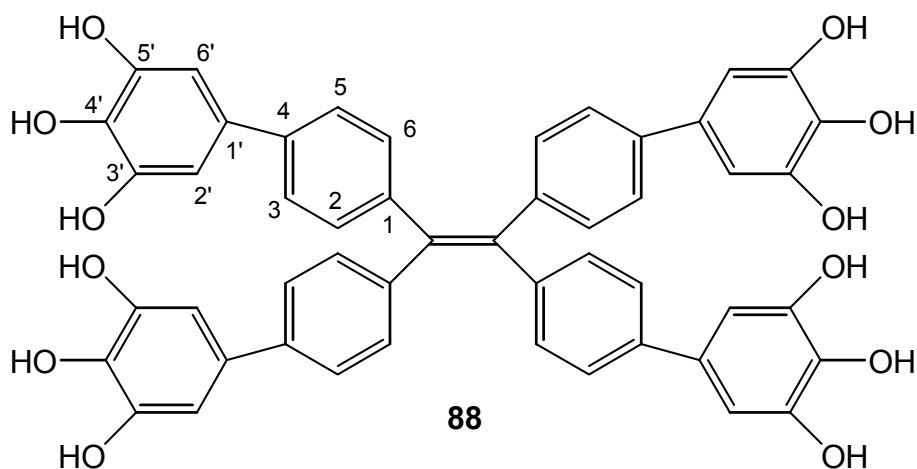
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 7.38 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 7.19 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 6.77 (s, 8H, 2'-H, 6'-H), 3.90 (s, 24H, 3-OCH<sub>3</sub>, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 12H, 4-OCH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 153.4 (C-3', C-5'), 140.2 (C=C), 142.8, 139.0, 137.7, 136.4 (C-1, C-1', C-4, C-4'), 131.8 (C-3, C-5), 126.3 (C-2, C-6), 104.1 (C-2', C-6'), 60.9 (4'-OCH<sub>3</sub>), 56.2 (3'-OCH<sub>3</sub>, 5'-OCH<sub>3</sub>) ppm.

### Tetrakis[4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)phenyl]ethen (88)

In einem Schlenkkolben wird eine Lösung von 0.30 g (0.30 mmol) Tetrakis[4-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)phenyl]ethen **86** in 20 ml Dichlormethan unter einer Stickstoffatmosphäre bei -75 °C tropfenweise mit 4.20 ml (4.20 mmol)  $\text{BBr}_3$  (1.0 M in Dichlormethan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -75 °C und weitere 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden unter Eiskühlung 10 ml Wasser tropfenweise zugegeben, und nach Zugabe von weiteren 10 ml Wasser und 10 ml Dichlormethan wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit wenig Wasser und Dichlormethan gewaschen und in 100 ml Essigester gelöst. Die organische Phase wird mit 100 ml 2 N Salzsäure und 100 ml Wasser gewaschen und über

MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Nach Umkristallisation aus Essigester/Dichlormethan wird Tetrakis[4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)-phenyl]ethen **88** als gelb-brauner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 0.23g (0.28 mmol / 92%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 353 °C Zers.

MS (EI):  $m/z$  (%) = 829 (2), 828 (3) [ $M^+$ ], 812 (1) [ $M^+ - OH$ ], 418 (4), 417 (28), 416 (100), 415 (10) [ $C_{25}H_{20}O_6^+$ ], 400 (7) [ $C_{25}H_{20}O_5^+$ ], 319 (1), 291 (2), 215 (44) [ $C_{13}H_{11}O_3^+$ ], 185 (14), 81 (14), 57 (16), 44 (47).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3417 (br, vs, OH, Val.), 2927, 2855 (s, CH, Val.), 1613, 1542, 1505 (s, C=C, Val.), 1444, 1340, 1320, 1183 (m-s, u.a. C-O, Val.), 1027, 824, 770 (m, u.a. =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon_{max}$ ) = 396 (3.80), 350 (4.40), 306 (4.73), 210 (5.01), 194 (4.97) nm.

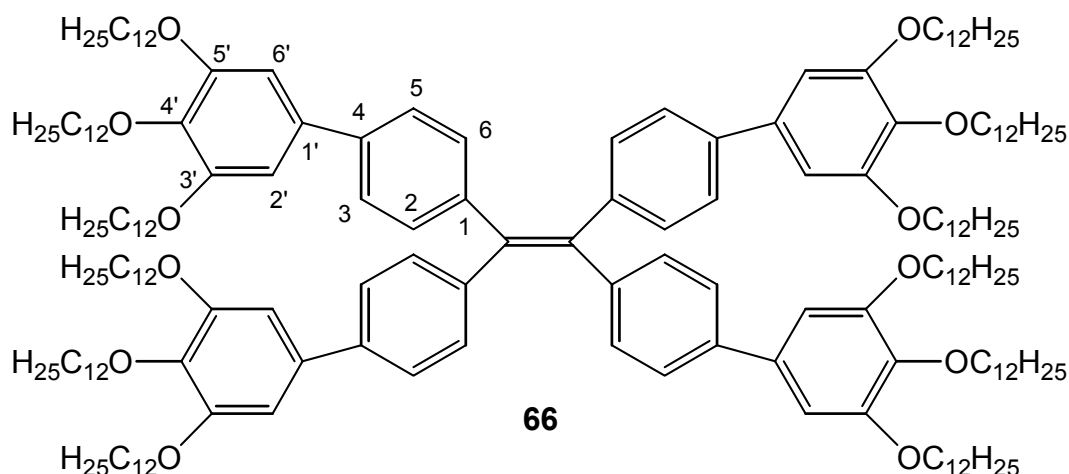
CHN-Analyse: C <sub>50</sub> H <sub>36</sub> O <sub>12</sub> (828.2207)	ber.	C 72.44%	H 4.38%
	gef.	C 66.87%	H 4.91%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 7.30 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 8H, 3-H, 5-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 8H, 2-H, 6-H), 6.59 (s, 8H, 2'-H, 6'-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 147.2 (C-3', C-5'), 141.5 (C=C), 143.6, 140.6, 134.1, 133.1 (C-1, C-1', C-4, C-4'), 132.9 (C-2, C-6), 126.6 (C-3, C-5), 106.8 (C-2', C-6') ppm.

**Tetrakis[4-(3',4',5'-tridodecyloxyphenyl)phenyl]ethen (66)**

In einem Schlenkkolben werden vorsichtig 0.83 g (6.00 mmol)  $K_2CO_3$  ausgeheizt und unter einer Stickstoffatmosphäre 20 ml abs. Dimethylformamid, 0.20 g (0.24 mmol) Tetrakis[4-(3',4',5'-trihydroxyphenyl)phenyl]ethen **88** und 0.72 g (2.90 mmol) Dodecylbromid **57** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird drei Tage bei 80 °C gerührt, und nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 20 ml Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei zur vollständigen Abtrennung des Dimethylformamids der Rückstand viermal mit je 30 ml Toluol versetzt und das Lösungsmittel jeweils abdestilliert wird. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (30:1) als Laufmittel wird das erhaltene Rohprodukt in wenig Dichlormethan gelöst, und nach Zugabe von 50 ml Ethanol und Abdekantieren des überstehenden Lösungsmittels wird Tetrakis[4-(3',4',5'-tridodecyloxyphenyl)phenyl]ethen **66** als gelbes Öl, das sich aus dem Dichlormethan/Ethanol-Gemisch abscheidet, sowie in geringen Mengen als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 46.0 mg (16.1  $\mu$ mol / 6.7%)

Reinheit: >95% ( $^1H$ -NMR)

DSC: K 49 °C [131 kJ·mol<sup>-1</sup>] Col<sub>h</sub> 65 °C [10.5 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

$R_f$  = 0.59 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 2846.5 [ $M^+$ ].

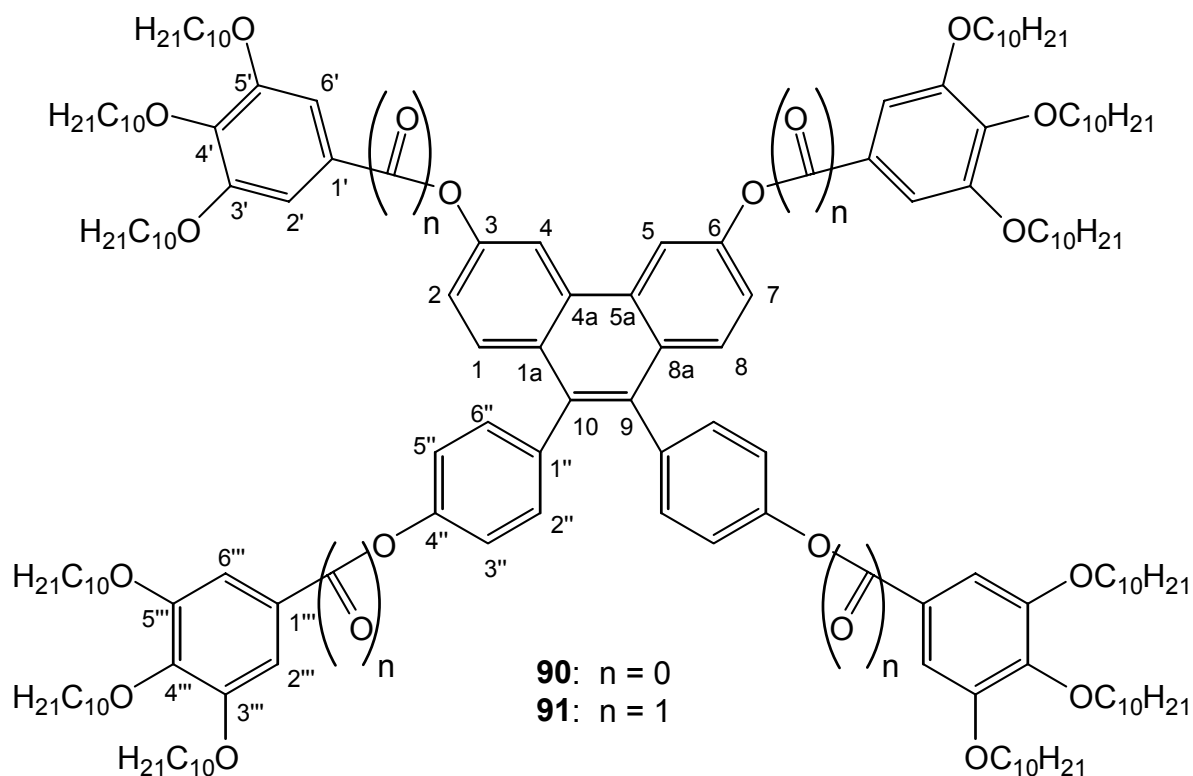
FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2921, 2852 (vs, CH, Val.), 1586, 1498 (s, C=C, Val.), 1468, 1432, 1387 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1346, 1246, 1124 (m-s, u.a. C-O-C, Val.) cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse: C <sub>194</sub> H <sub>324</sub> O <sub>12</sub> (2846.4743)	ber.	C 81.79%	H 11.47%
	gef.	C 81.71%	H 11.55%

[illegible]

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Photocyclisierung der Tetraphenylethenderivate (30) und (60) <sup>[37b]</sup>

Eine Lösung von 0.1 mmol der Tetraphenylethenderivate **30** bzw. **60** und 0.1 mmol Iod in 30 ml Toluol wird mehrere Tage (s.u.) mit einer Tageslichtlampe bestrahlt. Die Reaktionsmischung wird mit 30 ml gesättigter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung und mit 30 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (**90**: 30:1, **91**: 25:1) als Laufmittel werden die Phenanthreenderivate **90** bzw. **91** als farblose bis leicht gelbliche Feststoffe erhalten.



**3,6-Bis(3',4',5'-tridecyloxyphenyloxy)-9,10-bis[4''-(3''',4''',5'''-tridecyloxyphenyloxy)-phenyl]phenanthren (90)**

Ansatz: 0.10 g (38.8  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis[4-(3',4',5'-tridecyloxyphenyloxy)phenyl]ethen **60**,  
9.85 mg (38.8  $\mu\text{mol}$ ) Iod, 15 ml Toluol

Bestrahlungsdauer: 2 Tage

Ausbeute: 0.07 g (28.4  $\mu\text{mol}$  / 73%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 49  $^{\circ}\text{C}$  [84.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f = 0.55$  (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 2572.3$  [ $\text{M}^+$ ], 2595.4 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2957, 2923, 2853$  (vs, CH, Val.), 1595, 1519, 1494 (s, C=C, Val.), 1469, 1444, 1385 (m,  $\text{CH}_2, \text{CH}_3$ , Def.), 1226, 1198, 1167, 1115 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1068, 1018, 818, 722 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 372 (3.57), 354 (3.61), 326 (4.29), 316 (4.45), 294 (4.64), 262 (5.07), 208 (5.43) nm.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 358 (3.35), 334 (3.57), 308 (4.61), 278 (4.99), 266 (4.96), 218 (5.22), 192 (5.04) nm.

CHN-Analyse: C <sub>174</sub> H <sub>274</sub> O <sub>20</sub> (2684.0424)	ber. C 77.79%	H 10.29%
	gef. C 77.44%	H 10.29%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.51 (d, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 2.3 Hz, 2H, 4-H, 5-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 9.1 Hz, 2H, 1-H, 8-H), 7.48, 7.43 (s, 8H, 2'-H, 2'''-H, 6'-H, 6'''-H), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 9.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 2.2 Hz, 2H, 2-H, 7-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4H, 2''-H, 6''-H), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H, 3''-H, 5''-H), 4.09-4.05 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.47 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38-1.21 (m, 144H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91-0.86 (m, 36H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

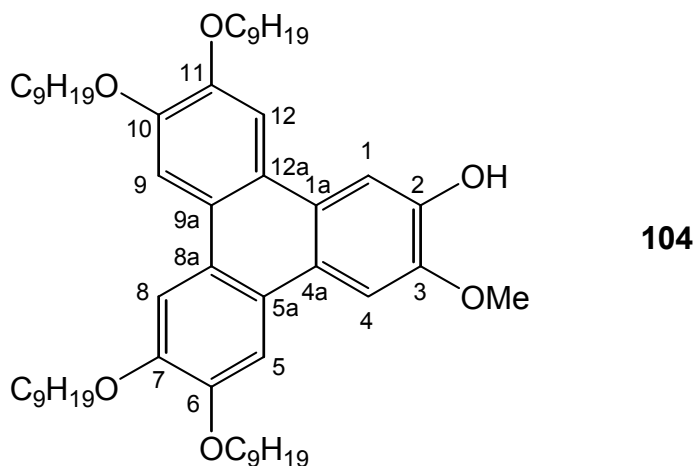
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.3, 165.0 (C=O), 153.0 (C-3', C-3''', C-5', C-5'''), 149.8 (C-3, C-6, C-4''), 143.1, 143.0 (C-4', C-4'''), 136.7, 136.0 (C-1'', C-9, C-10), 132.0 (C-2'', C-6''), 130.8, 130.1 (C-1a, C-4a, C-8a, C-9a), 129.5 (C-1, C-8), 123.8, 123.7 (C-1', C-1'''), 121.8 (C-2, C-7), 121.3 (C-3'', C-5''), 115.1 (C-4, C-5), 108.6, 108.5 (C-2', C-2''', C-6', C-6'''), 73.6, 69.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 30.4, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 8.3. Versuche zu Kapitel 4.

#### 8.3.1. Versuche zu Kapitel 4.2.

#### 2-Hydroxy-3-methoxy-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen (**104**) <sup>[71]</sup>

In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Gasableitungsrohr wird bei -10 °C (Eis/Kochsalz-Kältebad) zu 250 ml 70%iger Schwefelsäure (hergestellt durch Zugabe von 180 ml konzentrierter Schwefelsäure zu 80 g Eis) ein Gemisch aus 30.0 g (83.0 mmol) 1,2-Dinonyloxybenzol **109** und 20.5 g (0.17 mol) 2-Methoxyphenol (Guajacol, **103**) schnell und dann unter starkem Rühren 54.0 g (0.33 mol) FeCl<sub>3</sub> (wasserfrei) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und anschließend auf 250 g Eis gegeben. Die wässrige Phase wird portionsweise mit insgesamt 1 l Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (40:1) als Laufmittel wird 2-Hydroxy-3-methoxy-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen **104** als leicht violetter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 3.46 g (4.11 mmol / 10% bezogen auf **109**)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 102 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 846 (4), 845 (18), 843 (100) [ $\text{M}^+$ ], 716 (8) [ $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 589 (3) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 465 (1), 463 (10) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 337 (8) [ $\text{M}^+ - 4 \times \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 309 (5), 240 (6), 107 (3), 91 (7), 85 (13), 57 (8).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.94 (s, 1H, 1-H), 7.82, 7.81 (s, 4H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 7.75 (s, 1H, 4-H), 5.87 (s, 1H, OH), 4.23-4.18 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.10 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.96-1.89 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.60-1.22 (m, 48H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

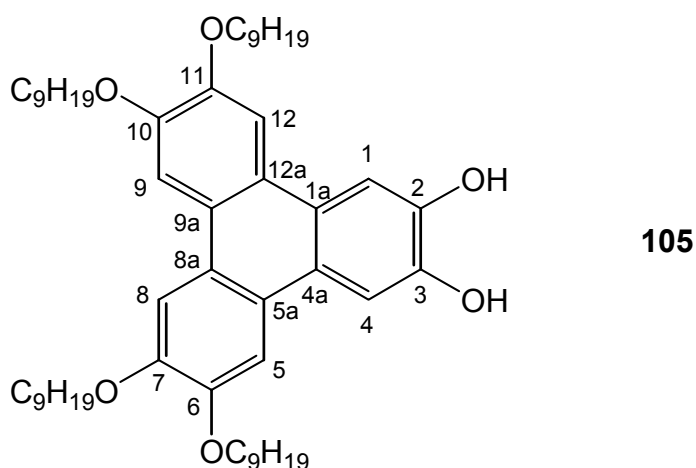
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.1, 149.0, 148.8, 148.7, 146.3, 145.0 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-10, C-11), 124.0, 123.6, 123.5, 123.2, 122.9 (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a, C-9a, C-12a), 107.5, 107.4, 107.2, 106.5, 103.4 (C-1, C-4, C-5, C-8, C-9, C-12), 69.8, 69.6, 69.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.2, 26.1, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 2,3-Dihydroxy-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen (**105**) <sup>[71]</sup>

Zu einer Lösung von 3.37 g (4.00 mmol) 2-Hydroxy-3-methoxy-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen **104** in 250 ml abs. Dichlormethan werden unter einer Stickstoffatmosphäre bei -78 °C innerhalb von 15 Minuten 2.5 ml (4.00 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei -78 °C und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf -78 °C werden innerhalb von 15 Minuten 4.0 ml



(4.00 mmol)  $\text{BBr}_3$  (1.0 M in Dichlormethan) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 100 ml entgastem Wasser wird weitere 30 Minuten gerührt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird viermal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und 20 Stunden unter Stickstoff bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit wenig Petrolether gewaschen. 2,3-Dihydroxy-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen **105** wird als leicht grauer, luftempfindlicher Feststoff erhalten, der unter Stickstoff bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert werden kann.



Ausbeute: 2.24 g (2.70 mmol / 68%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 98  $^\circ\text{C}$  I

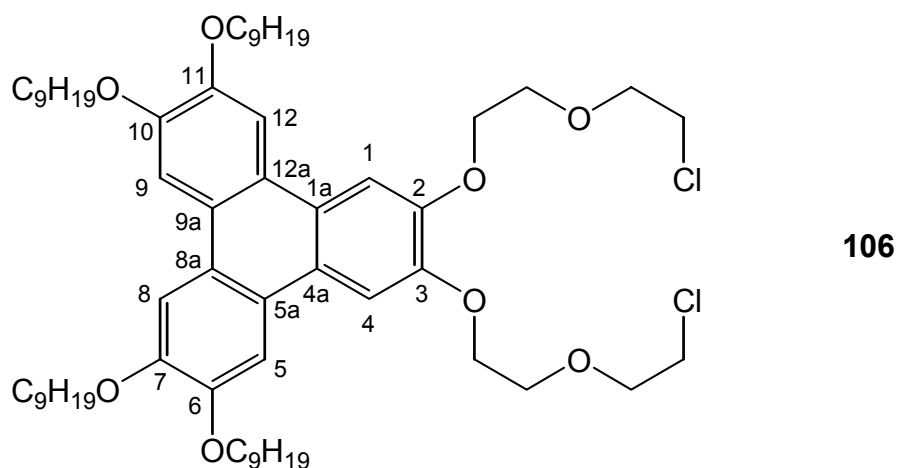
MS (EI):  $m/z$  (%) = 830 (18), 829 (56), 828 (100)  $[\text{M}^+]$ , 702 (8), 701 (5)  $[\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}]$ , 575 (6)  $[\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_9\text{H}_{19}]$ , 450 (7), 449 (17)  $[\text{M}^+ - 3 \times \text{C}_9\text{H}_{19}]$ , 350 (4), 323 (16)  $[\text{M}^+ - 4 \times \text{C}_9\text{H}_{19}]$ , 295 (15), 240 (6), 119 (7), 91 (8), 85 (12), 71 (18), 57 (98).

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.78, 7.69, 7.62 (s, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 6.09 (br. s, 2H, OH), 4.16-4.05, 3.99-3.86 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85-1.78, 1.70-1.63 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.48-1.41, 1.36-1.08 (m, 48H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.81-0.78 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.6, 143.6 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-10, C-11), 123.7 (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a, C-9a, C-12a), 108.1, 107.2, 106.5 (C-1, C-4, C-5, C-8, C-9, C-12), 69.8, 69.3, ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 26.1, 22.7, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 2,3-Bis[2-(2-chlorethoxy)ethoxy]-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen (**106**)

In einem Schlenkkolben werden vorsichtig 2.00 g (14.4 mmol)  $K_2CO_3$  ausgeheizt, und unter einer Stickstoffatmosphäre werden 2.00 g (2.40 mmol) 2,3-Dihydroxy-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen **105** und 20 ml Bis(2-chlorethyl)ether **98** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 44 Stunden bei 80 °C gerührt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur auf 60 g Eis gegeben. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen Bis(2-chlorethyl)ethers im Vakuum und Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (10:1 → 5:1) als Laufmittel wird 2,3-Bis[2-(2-chlorethoxy)ethoxy]-6,7,10,11-tetranonyloxytriphenylen **106** als gelblicher Feststoff erhalten.



Ausbeute: 0.96 g (0.92 mmol / 38%)

Reinheit: >95% ( $^1H$ -NMR)

DSC: K 69 °C I

$R_f$  = 0.46 (Petrolether/Essigester 5:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1047 (2), 1046 (10), 1045 (27), 1044 (52), 1043 (88), 1042 (66), 1041 (100) [ $M^+$ ], 1007 (1) [ $M^+ - Cl$ ], 950 (2), 948 (2) [ $M^+ - C_2H_4ClO$ ], 934 (3) [ $M^+ - C_4H_8ClO$ ], 914 (6) [ $M^+ - C_9H_{19}$ ], 787 (5) [ $M^+ - 2 \times C_9H_{19}$ ], 661 (4) [ $M^+ - 3 \times C_9H_{19}$ ], 323 (5) [ $C_{18}H_{12}O_6^+$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2923, 2851 (s-vs, CH, Val.), 1618, 1519 (m, C=C, Val., aromat.), 1467, 1439, 1389 (m,  $CH_2$ ,  $CH_3$ , Def.), 1264, 1177, 1124 (s, u.a. C-O-C, Val.), 1072, 1055, 1037, 1027, 838 (m, =C-H, Def.)  $cm^{-1}$ .

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 346 (3.62), 306 (4.21), 278 (4.84), 270 (4.67), 260 (4.51), 252 (4.32), 210 (4.32), 196 (4.52), 192 (4.55) nm.

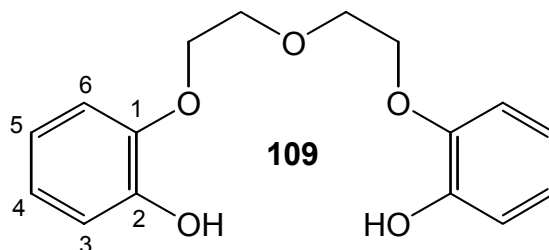
CHN-Analyse: C <sub>62</sub> H <sub>98</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (1040.6639)	ber.	C 71.49%	H 9.49%	Cl 6.72%
	gef.	C 71.59%	H 9.68%	Cl 6.71%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.90, 7.83, 7.82 (3 × s, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 4.41 (t, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.24-4.20 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.91 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 3.70 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 1.97-1.90 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61-1.53 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.43-1.26 (m, 40H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91-0.87 (m, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.1, 148.4 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-10, C-11), 124.2, 123.7, 123.4 (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a, C-9a, C-12a), 108.5, 107.3, 107.2 (C-1, C-4, C-5, C-8, C-9, C-12), 71.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 70.0, 69.7, 69.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 42.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 26.2, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### Bis[2-(2-hydroxyphenoxy)ethyl]ether (**109**) <sup>[109]</sup>

Eine Lösung von 27.5 g (0.25 mol) 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin, **108**) und 10.0 g (0.25 mol) NaOH in 250 ml Wasser wird unter einer Stickstoffatmosphäre mit 16.4 g (0.13 mol) Bis(2-chlorethyl)ether **98** versetzt. Das Zweiphasengemisch wird unter intensivem Rühren 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt und durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 250 ml heißem Methanol versetzt. Die organische Phase wird filtriert und im Vakuum auf ein Viertel ihres Volumens eingeeengt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und zweimal aus je 150 ml Methanol umkristallisiert. Bis[2-(2-hydroxyphenoxy)ethyl]ether **109** wird in Form von farblosen Kristallen erhalten, die eine unbekannte Menge Kristallwasser enthalten und daher einen nicht definierbaren Schmelzpunkt aufweisen.



Ausbeute: 6.39 g (22.0 mmol / 17%)

Reinheit: 98% (GC)

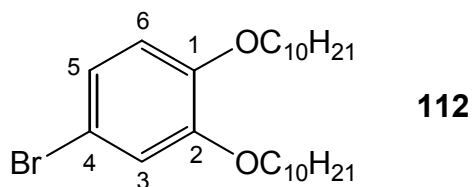
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.55 (br. s, 2H, OH), 7.02-6.78 (m, 8H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 4.22 (t,  $^3J$  = 4.4 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.87 (t,  $^3J$  = 4.4 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 147.5, 145.8 (C-1, C-2), 123.4, 120.1, 116.2, 115.9 (C-3, C-4, C-5, C-6), 69.8, 69.5 ( $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ppm.

### 8.3.2. Versuche zu Kapitel 4.3.

#### 4-Brom-1,2-didecyloxybenzol (**112**) <sup>[110]</sup>

Zu einer Suspension von 35.0 g (0.09 mol) 1,2-Didecyloxybenzol **47** in 300 ml Eisessig wird innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 14.4 g (0.09 mol) Brom in 60 ml Eisessig tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 250 ml Petrolether aufgenommen, und die organische Phase wird mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. 4-Brom-1,2-didecyloxybenzol **112** wird als farbloser Feststoff erhalten und nicht weiter aufgereinigt.



Ausbeute: 40.0 g (85.2 mmol / 95%)

Reinheit: 96% (GC)

DSC: K 38 °C I

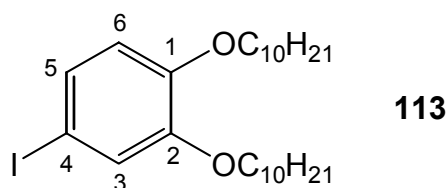
MS (EI):  $m/z$  (%) = 472 (4), 471 (28), 470 (96), 469 (24), 468 (100) [ $\text{M}^+$ ], 390 (6) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 330 (24), 328 (26) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 250 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 190 (86), 188 (88) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 110 (12) [ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2^+$ ], 85 (16), 71 (19), 57 (43), 43 (61).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.01-6.95 (m, 2H, 3-H, 5-H), 6.76-6.71 (m, 1H, 6-H), 3.96 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.88-1.72 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.52-1.22 (m, 28H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.1, 148.0 (C-1, C-2), 123.4, 117.0, 115.2 (C-3, C-5, C-6), 112.8 (C-4), 69.5, 69.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 25.9, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4-Iod-1,2-didecyloxybenzol (**113**) <sup>[111]</sup>

15.0 g (38.4 mmol) 1,2-Didecyloxybenzol **47**, 3.91 g (15.4 mmol) Iod und 1.36 g (7.70 mmol)  $\text{HIO}_3$  werden zu einem Gemisch aus 20 ml Eisessig, 10 ml Wasser, 20 ml Chloroform und 0.5 ml konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Das Zweiphasengemisch wird im geschlossenen Kolben 60 Stunden bei 40 °C intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 100 ml Wasser versetzt und mit 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 250 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung und 250 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Rückstand aus 300 ml Ethanol umkristallisiert. 4-Iod-1,2-didecyloxybenzol **113** wird als farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 17.2g (33.3 mmol / 87%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 47 °C I

$R_f$  = 0.83 (Petrolether/Essigester 20:1)

HRMS (EI):  $m/z$  = 516.2451 [ $\text{M}^+$ , 516.2464 ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{IO}_2$ ]

MS (EI):  $m/z$  (%) = 518 (4), 517 (26), 516 (100) [ $\text{M}^+$ ], 391 (8), 390 (20) [ $\text{M}^+ - \text{I}$ ], 377 (8), 376 (33) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 251 (2), 250 (8) [ $\text{M}^+ - \text{I} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 236 (96) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 110 (34) [ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2^+$ ], 85 (8), 71 (8), 57 (18).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2922, 2873, 2849 (s, CH, Val.), 1583, 1505 (m, C=C, Val., aromat.), 1467 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1257, 1219, 1136 (s, u.a. C-O-C, Val.), 802 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 284 (3.52), 240 (4.12), 210 (4.58) nm.

CHN-Analyse: C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>IO<sub>2</sub> (516.246)      ber.    C 60.46%    H 8.78%  
   gef.    C 61.29%    H 9.39%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2.0 Hz, 1H, 5-H), 7.12 (d, <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2.0 Hz, 1H, 3-H), 6.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.4 Hz, 1H, 6-H), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83-1.75 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46-1.40 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37-1.21 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.1, 149.2 (C-1, C-2), 129.7, 122.6, 115.7 (C-3, C-5, C-6), 82.4 (C-4), 69.4, 69.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.8, 29.5, 29.3, 29.1, 26.0, 22.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

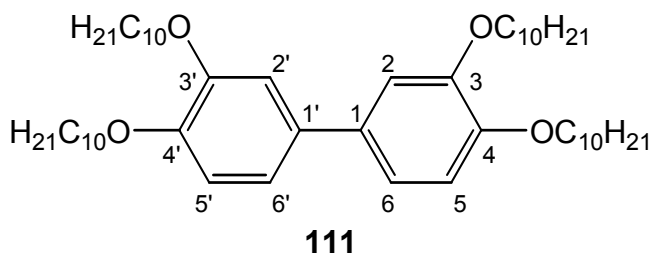
### 3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl (111)

#### Methode A <sup>[74]</sup>

Zu einer Lösung von 40.5 g (86.2 mmol) 4-Brom-1,2-didecyloxybenzol **112** in 250 ml abs. Tetrahydrofuran werden unter einer Stickstoffatmosphäre 26.9 ml (43.1 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) bei -10 °C innerhalb von 30 Minuten tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 48 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 50 ml 2 M Salzsäure wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Rückstand nacheinander aus 250 ml Ethanol und 100 ml Hexan umkristallisiert. 3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl **111** wird als farbloser Feststoff erhalten.

#### Methode B <sup>[76]</sup>

Ein Gemisch aus 15.5 g (30.0 mmol) 4-Iod-1,2-didecyloxybenzol **113** und 15.0 g (0.24 mol) Kupferpulver wird sechs Stunden bei 175 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in 400 ml Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Die organische Phase wird zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Rückstand nacheinander aus 200 ml Ethanol und 80 ml Hexan umkristallisiert. 3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl **111** wird als farbloser Feststoff erhalten.

DSC: K 87 °C I

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.07-7.03 (m, 4H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H), 6.94-6.89 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.08-3.99 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91-1.78 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56-1.12 (m, 56H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

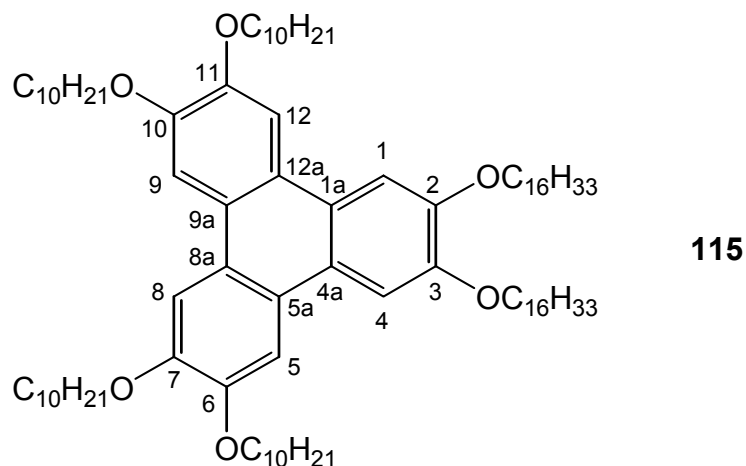
[illegible]

**1,2-Dihexadecyloxybenzol (114)** <sup>[112]</sup>

In einem verschlossenen 500 ml-Rundkolben werden 5.51 g (0.05 mol) 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin, **108**), 36.6 g (0.12 mol) Hexadecylbromid **85** und 20.7 g (0.15 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 125 ml Dimethylformamid 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 100 ml Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit je 150 ml Petrolether und Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation des erhaltenen Rückstandes aus 300 ml Ethanol wird 1,2-Dihexadecyloxybenzol **114** als farbloser Feststoff erhalten.







Ausbeute: 0.26 g (0.19 mmol / 30% bezogen auf **111**)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 43 °C I

$R_f$  = 0.76 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1336 (8), 1335 (36), 1334 (100), 1333 (82), 1331 (8) [ $\text{M}^+$ ], 1193 (8) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 1109 (4) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ], 1052 (3) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 967 (2) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21} - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ], 883 (1) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ], 827 (1) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21} - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ], 743 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21} - 2 \times \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ], 687 (2), 603 (3), 463 (3), 323 (4), 186 (4).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2922, 2851 (s-vs, CH, Val.), 1618, 1519 (m, C=C, Val., aromat.), 1468, 1436, 1390 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1263, 1174 (s, u.a. C-O-C, Val.), 722 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 306 (4.24), 278 (4.93), 268 (4.76), 260 (4.60), 214 (4.32), 198 (4.42) nm.

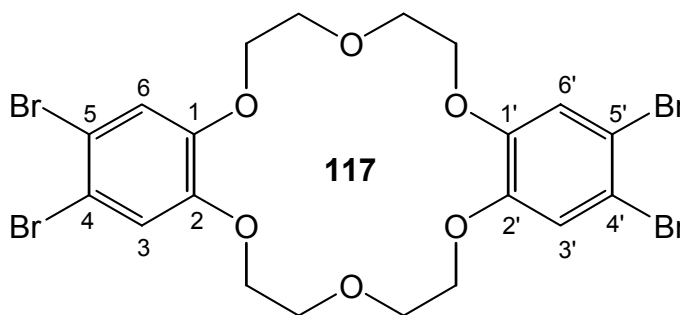
CHN-Analyse:  $\text{C}_{90}\text{H}_{156}\text{O}_6$  (1333.1902) ber. C 81.01% H 11.79%  
gef. C 79.54% H 11.91%

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.83 (s, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 4.22 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.97-1.90 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.61-1.53 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.61-1.26 (m, 96H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ), 0.90-0.86 (m, 18H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.0 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-10, C-11), 123.6 (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a, C-9a, C-12a), 107.4 (C-1, C-4, C-5, C-8, C-9, C-12), 69.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.2, 22.7 ( $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 (117)** <sup>[79]</sup>

Zu einer Suspension von 10.0 g (28.0 mmol) Dibenzo-18-krone-6 **93** in 50 ml Eisessig wird innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 17.7 g (0.11 mol) Brom in 50 ml Eisessig tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Eisessig und Aceton gewaschen und in 30 ml heißem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 250 ml Ethanol wird das als farbloser Feststoff ausfallende Produkt 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117** abfiltriert und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 15.1 g (22.3 mmol / 80%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 217 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 680 (16), 678 (53), 676 (68), 674 (48), 672 (12) [ $M^+$ ], 296 (46), 294 (100), 292 (51) [ $C_8H_6Br_2O_2^+$ ], 281 (29), 279 (62), 277 (29) [ $C_8H_7Br_2O^+$ ], 216 (13), 214 (14) [ $C_8H_6BrO_2^+$ ], 159 (16), 157 (15) [ $C_6H_6Br^+$ ], 71 (12), 55 (4), 45 (20).

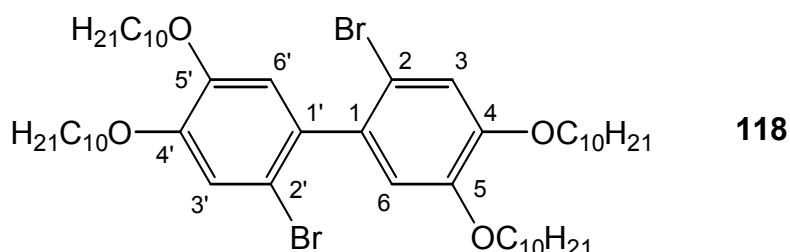
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.03 (s, 4H, 3-H, 6-H, 3'-H, 6'-H), 4.13-4.07 (m, 8H,  $ArOCH_2CH_2O$ ), 4.00-3.94 (m, 8H,  $ArOCH_2CH_2O$ ) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 148.4 (C-1, C-2, C-1', C-2'), 117.5 (C-3, C-6, C-3', C-6'), 115.0 (C-4, C-5, C-4', C-5'), 69.4, 68.8 ( $ArOCH_2CH_2O$ ) ppm.

**2,2'-Dibrom-4,4',5,5'-tetradecyloxybiphenyl (118)** <sup>[71]</sup>

Zu einer Lösung von 7.00 g (9.00 mmol) 3,3',4,4'-Tetradecyloxybiphenyl **111** in 100 ml Chloroform wird innerhalb von einer Stunde unter Eiskühlung eine Lösung von 2.88 g (18.0 mmol) Brom in 20 ml Chloroform tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden

bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung, 100 ml 2 M NaOH-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Rückstand in 20 ml Dichlormethan gelöst. Das nach Zugabe von 250 ml Ethanol als farbloser Feststoff ausfallende 2,2'-Dibrom-4,4',5,5'-tetradecyloxybiphenyl **118** wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 7.83 g (8.36 mmol / 93%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 75 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 939 (28), 938 (61), 936 (100), 934 (48) [ $\text{M}^+$ ], 857 (5), 856 (5) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 796 (6), [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 657 (4), 655 (6) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 516 (3), 515 (5) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 378 (9), 376 (17) [ $\text{M}^+ - 4 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 295 (2) [ $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrO}_4^+$ ], 215 (5) [ $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4^+$ ], 97 (4), 71 (10), 57 (25).

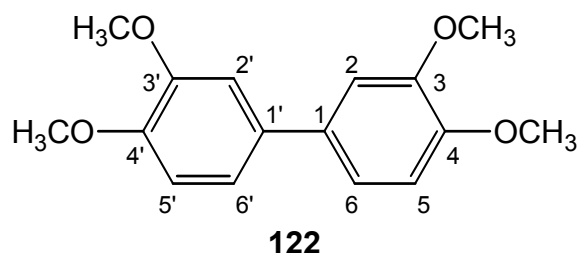
$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.09, 6.75 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 4.04-3.92 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.92-1.73 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.44-1.16 (m, 56H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.91-0.85 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.3, 147.9 (C-4, C-5, C-4', C-5'), 134.0 (C-1, C-1'), 117.1, 116.5 (C-3, C-6, C-3', C-6'), 113.9 (C-2, C-2'), 69.5, 69.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 26.0, 25.9, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 3,3',4,4'-Tetramethoxybiphenyl (**122**) <sup>[71]</sup>

Zu einer Lösung von 34.7 g (0.16 mol) 4-Brom-1,2-dimethoxybenzol **121** in 350 ml abs. Tetrahydrofuran werden unter einer Stickstoffatmosphäre 32.0 ml (0.08 mol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) bei -78 °C innerhalb von 30 Minuten tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -78 °C und weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 ml 1 M Salzsäure und 100 ml Wasser wird die wässrige Phase mit 200 ml Dichlormethan und 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden

mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Rückstand aus 200 ml Ethanol umkristallisiert. 3,3',4,4'-Tetramethoxybiphenyl **122** wird in Form von gelblichen Kristallen erhalten.



Ausbeute: 15.2 g (56.0 mmol / 69%)

Reinheit: 100% (GC)

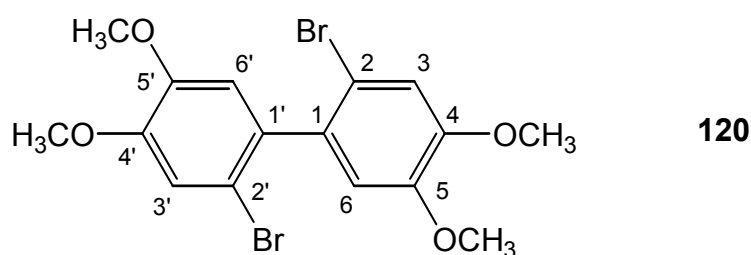
DSC: K 133 °C I

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.12-7.06 (m, 4H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H), 6.93 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz, 2H, 5-H, 5'-H), 3.95, 3.92 (s, 12H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.1, 148.3 (C-3, C-4, C-3', C-4'), 134.2 (C-1, C-1'), 119.1, 111.5, 110.4 (C-2, C-5, C-6, C-2', C-5', C-6'), 56.0 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

### 2,2'-Dibrom-4,4',5,5'-tetramethoxybiphenyl (**120**) <sup>[71]</sup>

Zu einer Lösung von 15.0 g (54.7 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethoxybiphenyl **122** in 100 ml Chloroform wird innerhalb von einer Stunde unter Eiskühlung eine Lösung von 17.5 g (0.11 mol) Brom in 25 ml Chloroform tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit 150 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung, 150 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 150 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation des erhaltenen Rückstandes aus 500 ml Ethanol wird 2,2'-Dibrom-4,4',5,5'-tetramethoxybiphenyl **120** als farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 16.5 g (38.2 mmol / 70%)

Reinheit: 100% (GC)

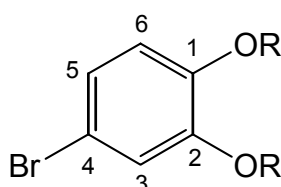
DSC: K 152 °C I

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.12, 6.77 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 3.92, 3.87 (s, 12H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.1, 148.0 (C-4, C-5, C-4', C-5'), 134.0 (C-1, C-1'), 115.1, 113.9 (C-2, C-3, C-6, C-2', C-3', C-6'), 56.2, 56.1 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole (**137**) und (**140**)

Eine Lösung von 0.05 mol des jeweiligen 1,2-Dialkyloxybenzols **142** bzw. **143** in 125 ml Chloroform wird auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 8.00 g (0.05 mol, 2.56 ml) Brom in 75 ml Chloroform versetzt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit je 100 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, 10%iger  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel s.u.) werden die 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole **137** und **140** als farblose Öle erhalten.



**137**: R =  $\text{C}_5\text{H}_{11}$

**140**: R =  $\text{C}_8\text{H}_{17}$

### 4-Brom-1,2-dipentyloxybenzol (**137**) <sup>[110]</sup>

Ansatz: 12.5 g (0.05 mol) 1,2-Dipentyloxybenzol **142**

Laufmittel: Petrolether/Essigester 30:1

Ausbeute: 13.6 g (41.2 mmol / 82%)

Reinheit: 97% (GC)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 331 (4), 330 (250), 329 (4), 328 (25) [ $\text{M}^+$ ], 261 (2), 260 (15), 259 (2), 258 (15) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ], 191 (6), 190 (98), 189 (9), 188 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_5\text{H}_{11}$ ], 71 (7), 55 (4), 43 (33).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.01-6.95 (m, 2H, 3-H, 5-H), 6.73 (d,  $^3J$  = 9.1 Hz, 1H, 6-H), 3.96 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85-1.73 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.48-1.29 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.92 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.0, 148.4 (C-1, C-2), 123.4, 116.9, 115.2 (C-3, C-5, C-6), 112.8 (C-4), 69.5, 69.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 28.9, 28.8, 28.1, 22.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4-Brom-1,2-dioctyloxybenzol (140) <sup>[110]</sup>

Ansatz: 16.8 g (0.05 mol) 1,2-Dioctyloxybenzol **143**

Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan 25:1

Ausbeute: 10.7 g (25.9 mmol / 52%)

Reinheit: 96% (GC)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 415 (5), 414 (20), 413 (5), 412 (20) [ $\text{M}^+$ ], 303 (3), 302 (19), 301 (3), 300 (18) [ $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$ ], 190 (95), 188 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17}$ ], 110 (6) [ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2^+$ ], 71 (24), 57 (33), 43 (37).

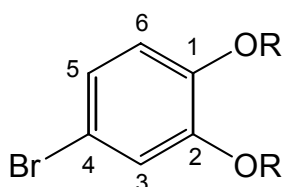
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.01-6.95 (m, 2H, 3-H, 5-H), 6.73 (d,  $^3J$  = 9.1 Hz, 1H, 6-H), 3.95 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.84-1.72 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.45-1.22 (m, 20H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.0, 148.4 (C-1, C-2), 123.4, 117.0, 115.2 (C-3, C-5, C-6), 112.8 (C-4), 69.5, 69.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.8, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole (112) und (141)

Eine Lösung von 11.0 g (0.10 mol) 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin, **108**) in 250 ml Dimethylformamid wird mit 41.5 g (0.30 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 0.24 mol des entsprechenden Alkylbromids **23** bzw. **56** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden bei 90 °C gerührt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 200 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 250 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit 250 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 250 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C

abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 16.0 g (0.10 mol, 5.13 ml) Brom in 150 ml Chloroform versetzt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit je 150 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, 10%iger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus 200 ml Ethanol werden die 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole **112** und **141** in Form von farblosen Kristallen erhalten.



**141:** R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>

**112:** R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

#### 4-Brom-1,2-dinonyloxybenzol (**141**) <sup>[110]</sup>

Ansatz: 49.7 g (0.24 mol) Nonylbromid **56**

Ausbeute: 29.1 g (65.8 mmol / 66%)

Reinheit: 100% (GC)

DSC: K 36 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 443 (6), 442 (22), 441 (6), 440 (21) [M<sup>+</sup>], 362 (1) [M<sup>+</sup> - Br], 317 (3), 316 (18), 315 (3), 314 (18) [M<sup>+</sup> - C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>], 236 (1) [M<sup>+</sup> - Br - C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>], 190 (97), 188 (100) [M<sup>+</sup> - 2 × C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>], 162 (4), 131 (2), 104 (5), 85 (12), 71 (20), 55 (23).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.01-6.95 (m, 2H, 3-H, 5-H), 6.73 (d, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz, 1H, 6-H), 3.95 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.84-1.72 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.21 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.0, 148.4 (C-1, C-2), 123.4, 117.0, 115.2 (C-3, C-5, C-6), 112.8 (C-4), 69.5, 69.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 22.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Brom-1,2-didecyloxybenzol (**112**)

Ansatz: 54.0 g (0.24 mol) Decylbromid **23**

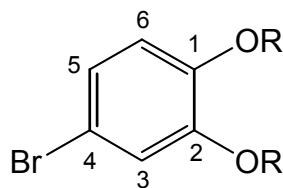
Ausbeute: 27.9 g (0.06 mol / 57%)

Reinheit: 95% (GC)

Charakterisierung: s. S. 200

## Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole (**138**) und (**139**)

Eine Lösung von 5.50 g (0.05 mol) 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin, **108**) in 150 ml Ethanol wird mit 60.0 g (0.43 mol)  $K_2CO_3$  und 0.10 mol des entsprechenden Alkylbromids **53** bzw. **54** versetzt. Die Reaktionsmischung wird drei Tage unter Rückfluss erhitzt, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird vorsichtig mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, bis das  $K_2CO_3$  vollständig gelöst ist. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 200 ml Petrolether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 125 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung der der Auswaage des Rückstands äquivalenten Menge Broms in 75 ml Chloroform versetzt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit je 100 ml gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung, 10%iger  $Na_2S_2O_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (40:1) als Laufmittel werden die 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole **138** und **139** als farblose Öle erhalten.



**138:** R =  $C_6H_{13}$

**139:** R =  $C_7H_{15}$

### 4-Brom-1,2-dihexyloxybenzol (**138**) <sup>[110]</sup>

Ansatz: 16.5 g (0.10 mol) Hexylbromid **53**, 6.18 g (38.6 mmol) Brom

Ausbeute: 8.77 g (24.5 mmol / 49%)

Reinheit: 98% (GC)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 359 (2), 358 (14), 357 (2), 356 (15) [ $M^+$ ], 275 (2), 274 (15), 273 (2), 272 (15) [ $M^+ - C_6H_{13}$ ], 190 (79), 188 (88) [ $M^+ - 2 \times C_6H_{13}$ ], 110 (6) [ $C_6H_6O_2^+$ ], 94 (4), 85 (10), 80 (6), 55 (23), 43 (100).

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.00-6.95 (m, 2H, 3-H, 5-H), 6.72 (d,  $^3J$  = 9.1 Hz, 1H, 6-H), 3.95 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.87-1.72 (m, 4H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.50-1.28 (m, 12H,  $OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 0.93-0.84 (m, 6H,  $CH_2CH_3$ ) ppm.



$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.0, 148.4 (C-1, C-2), 123.4, 116.9, 115.2 (C-3, C-5, C-6), 112.8 (C-4), 69.5, 69.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.5, 29.2, 29.1, 25.6, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4-Brom-1,2-diheptyloxybenzol (139) <sup>[110]</sup>

Ansatz: 17.9 g (0.10 mol) Heptylbromid **54**, 6.70 g (42.0 mmol) Brom

Ausbeute: 13.7 g (35.5 mmol / 71%)

Reinheit: 98% (GC)

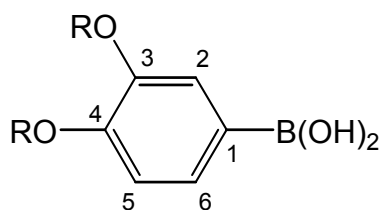
MS (EI):  $m/z$  (%) = 387 (3), 386 (14), 385 (3), 384 (14) [ $\text{M}^+$ ], 289 (2), 288 (16), 287 (2), 286 (17) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ], 190 (98), 188 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_7\text{H}_{15}$ ], 110 (3) [ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2^+$ ], 69 (4), 57 (77), 41 (36).

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.01-6.95 (m, 2H, 3-H, 5-H), 6.73 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1H, 6-H), 3.95 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.88-1.73 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.21 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.92-0.86 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.1, 148.4 (C-1, C-2), 123.4, 117.0, 115.2 (C-3, C-5, C-6), 112.8 (C-4), 69.5, 69.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.8, 29.2, 29.1, 29.0, 25.9, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3,4-Dialkyloxyphenylboronsäuren (131) - (136) <sup>[83]</sup>

In einem Schlenkkolben wird eine Lösung des entsprechenden 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzols **112** bzw. **137** - **141** in 150 ml abs. Tetrahydrofuran bei  $-40^\circ\text{C}$  unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend bei  $-40^\circ\text{C}$  tropfenweise mit  $\text{B}(\text{OMe})_3$  versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung noch 18 Stunden und nach Zugabe von 40 ml 3 M Salzsäure eine weitere Stunde gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach weiterer Aufreinigung (s.u.) werden die 3,4-Dialkyloxyphenylboronsäuren **131** - **136** als farblose Feststoffe erhalten.

**131:** R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>**132:** R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>**133:** R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>**134:** R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>**135:** R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>**136:** R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

### 3,4-Dipentyloxyphenylboronsäure (131)

Ansatz: 5.36 g (15.0 mmol) 4-Brom-1,2-dipentyloxybenzol **137**, 9.20 ml (23.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan), 4.68 g (45.0 mmol, 5.00 ml) B(OMe)<sub>3</sub>

Aufreinigung: Der Rückstand wird mit 200 ml Dichlormethan versetzt, und die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus 100 ml Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.79 g (6.08 mmol / 41%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 143 °C I

MS (EI): *m/z* (%) = 831 (4), 830 (14), 829 (38), 828 (18), 827 (4) [3 × M<sup>+</sup> - 3 × H<sub>2</sub>O], 759 (4) [3 × M<sup>+</sup> - 3 × H<sub>2</sub>O - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 688 (2) [3 × M<sup>+</sup> - 3 × H<sub>2</sub>O - 2 × C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 617 (1) [3 × M<sup>+</sup> - 3 × H<sub>2</sub>O - 3 × C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 547 (1) [3 × M<sup>+</sup> - 3 × H<sub>2</sub>O - 4 × C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 477 (2) [3 × M<sup>+</sup> - 3 × H<sub>2</sub>O - 5 × C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 409 (2), 408 (14), 407 (16), 406 (8), 405 (1) [3 × M<sup>+</sup> - 3 × H<sub>2</sub>O - 6 × C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 250 (14) [M<sup>+</sup> - B(OH)<sub>2</sub>], 180 (9) [M<sup>+</sup> - B(OH)<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 110 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 71 (15), 43 (19).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 (br, s, OH, Val.), 2957, 2923, 2870, 2856 (s, CH, Val.), 1599 (s, C=C, Val., aromat.), 1421, 1375, 1364, 1352, 1329 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1270, 1261, 1214, 1137 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 713 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.82 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.2 Hz, 1H, 6-H), 7.70 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 7.9 Hz, 1H, 5-H), 4.17-3.99 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.92-1.83 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60-1.38 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.00-0.93 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 153.3, 148.4 (C-3, C-4), 130.0, 120.5, 112.5 (C-2, C-5, C-6), 69.5, 68.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.1, 28.9, 28.3, 22.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**3,4-Dihexyloxyphenylboronsäure (132)**

Ansatz: 5.36 g (15.0 mmol) 4-Brom-1,2-dihexyloxybenzol **138**, 9.20 ml (23.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan), 4.68 g (45.0 mmol, 5.00 ml) B(OMe)<sub>3</sub>

Aufreinigung: analog zu 3,4-Dipentyloxyphenylboronsäure **131**

Ausbeute: 2.66 g (8.25 mmol / 55%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 129 °C I

MS (EI): *m/z* (%) = 279 (2), 278 (14) [M<sup>+</sup> - B(OH)<sub>2</sub>], 195 (1), 194 (11) [M<sup>+</sup> - B(OH)<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>], 111 (6), 110 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 97 (7), 85 (8), 71 (10), 57 (17), 44 (6).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 (br, s, OH, Val.), 2955, 2927, 2870, 2858 (s, CH, Val.), 1600 (s, C=C, Val., aromat.), 1420, 1375, 1364, 1352, 1330 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1261, 1214, 1140 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 713 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.81 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.3 Hz, 1H, 6-H), 7.69 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.2 Hz, 1H, 2-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.1 Hz, 1H, 5-H), 4.12-3.99 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91-1.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.51-1.28 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.95-0.90 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 153.2, 148.4 (C-3, C-4), 130.0, 120.6, 112.5 (C-2, C-5, C-6), 69.5, 68.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.6, 29.4, 29.1, 25.7, 22.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**3,4-Diheptyloxyphenylboronsäure (133)**

Ansatz: 5.78 g (15.0 mmol) 4-Brom-1,2-diheptyloxybenzol **139**, 9.20 ml (23.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan), 4.68 g (45.0 mmol, 5.00 ml) B(OMe)<sub>3</sub>

Aufreinigung: analog zu 3,4-Dipentyloxyphenylboronsäure **131**

Ausbeute: 2.52 g (7.19 mmol / 48%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 121 °C I

MS (EI): *m/z* (%) = 307 (3), 306 (14) [M<sup>+</sup> - B(OH)<sub>2</sub>], 209 (1), 208 (12) [M<sup>+</sup> - B(OH)<sub>2</sub> - C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>], 111 (6), 110 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 81 (1), 69 (2), 57 (16), 55 (8).

[illegible]

**3,4-Dinonyloxyphenylboronsäure (135)**

Ansatz: 6.62 g (15.0 mmol) 4-Brom-1,2-dinonyloxybenzol **141**, 9.20 ml (23.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan), 4.68 g (45.0 mmol, 5.00 ml) B(OMe)<sub>3</sub>

Aufreinigung: analog 3,4-Dipentyloxyphenylboronsäure **131**

Ausbeute: 2.71 g (6.67 mmol / 44%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 116 °C I

MS (EI): *m/z* (%) = 364 (1), 363 (4), 362 (17) [M<sup>+</sup> - B(OH)<sub>2</sub>], 237 (2), 236 (14) [M<sup>+</sup> - B(OH)<sub>2</sub> - C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>], 221 (1), 171 (3), 145 (2), 121 (2), 110 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 85 (4), 71 (7), 55 (12), 43 (17).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3441 (br, s, OH, Val.), 2923, 2870, 2851 (vs, CH, Val.), 1601 (s, C=C, Val., aromat.), 1421, 1378, 1364, 1353 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1330, 1272, 1260, 1215, 1139 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 712 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.82 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.69 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.1 Hz, 1H, 5-H), 4.17-3.99 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.95-1.81 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.21 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.92-0.86 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 153.3, 148.4 (C-3, C-4), 129.9, 120.5, 112.5 (C-2, C-5, C-6), 69.5, 68.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 26.0, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**3,4-Didecyloxyphenylboronsäure (136)**

Ansatz: 5.20 g (11.1 mmol) 4-Brom-1,2-didecyloxybenzol **112**, 6.80 ml (17.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan), 3.46 g (33.3 mmol, 3.70 ml) B(OMe)<sub>3</sub>

Aufreinigung: Nach zweimaliger Umkristallisation aus je 100 ml Hexan und jeweiliger Filtration der heißen Lösung wird 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **136** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.43 g (3.29 mmol / 30%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 114 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 392 (1), 391 (4), 390 (20) [ $M^+ - B(OH)_2$ ], 290 (14), 251 (3), 250 (17) [ $M^+ - B(OH)_2 - C_{10}H_{21}$ ], 227 (2), 203 (3), 175 (6), 149 (5), 145 (64), 119 (14), 110 (100) [ $C_6H_6O_2^+$ ], 91 (17), 83 (18), 69 (28), 55 (43), 41 (47).

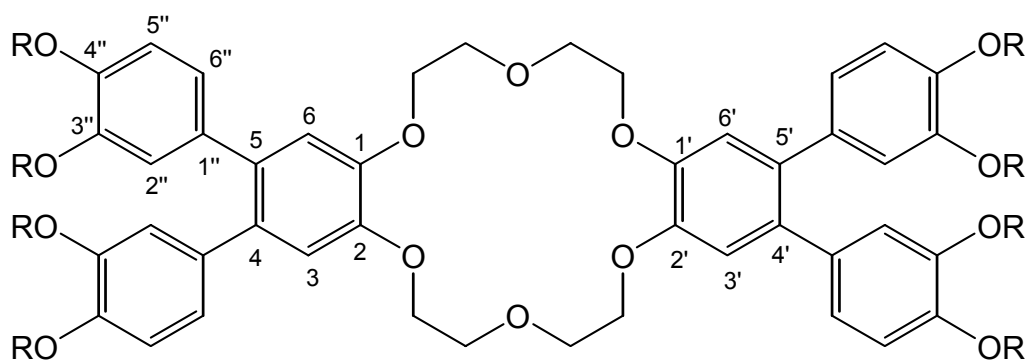
FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3444 (br, s, OH, Val.), 2954, 2923, 2870, 2851 (vs, CH, Val.), 1600 (s, C=C, Val., aromat.), 1468, 1420, 1376, 1363, 1353 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1330, 1271, 1261, 1214, 1139 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 713 (m, =C-H, Def.)  $cm^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.82 (dd, <sup>3</sup> $J_{5,6}$  = 8.0 Hz, <sup>4</sup> $J_{2,6}$  = 1.2 Hz, 1H, 6-H), 7.70 (d, <sup>4</sup> $J_{2,6}$  = 1.2 Hz, 1H, 2-H), 7.00 (d, <sup>3</sup> $J_{5,6}$  = 8.1 Hz, 1H, 5-H), 4.14, 4.09 (t, <sup>3</sup> $J$  = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.92-1.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60-1.47 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40-1.22 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91-0.87 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 153.2, 148.4 (C-3, C-4), 129.9, 120.5, 112.5 (C-2, C-5, C-6), 69.5, 68.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 26.0, 22.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dialkyloxyphenyl)-dibenzo-18-krone-6-Derivate (125) - (130) <sup>[62]</sup>

Eine Lösung von 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117** in einem entgasten Dimethoxyethan/Wasser-Gemisch wird unter einer Stickstoffatmosphäre nacheinander mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und der entsprechenden 3,4-Dialkyloxyphenylboronsäure **131** - **136** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 100 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (s.u.) als Laufmittel und Umkristallisation aus 30 ml Hexan werden die 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dialkyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6-Verbindungen **125** - **130** als farblose Feststoffe erhalten.



- 125:** R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>  
**126:** R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>  
**127:** R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>  
**128:** R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
**129:** R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>  
**130:** R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dipentyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 (125)

Ansatz: 0.40 g (0.60 mmol) 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117**, 1.06 g (3.60 mmol) 3,4-Dipentyloxyphenylboronsäure **131**, 104 mg (90.0  $\mu$ mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 5.20 g (50.0 mmol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 25 ml Wasser und 25 ml Dimethoxyethan

Laufmittel: Petrolether/Essigester 3:2

Ausbeute: 0.48 g (0.35 mmol / 59%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 54 °C [45.6 kJ·mol<sup>-1</sup>] Col<sub>h</sub> 101 °C [22.2 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

R<sub>f</sub> = 0.51 (Petrolether/Essigester 2:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1352.9 [M<sup>+</sup>], 1375.9 [M<sup>+</sup> + Na], 1391.8 [M<sup>+</sup> + K].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3047, 2957, 2933, 2871, 2862 (s, CH, Val.), 1604, 1579, 1500 (vs, C=C, Val., aromat.), 1470, 1455, 1433, 1388, 1377, 1367, 1315, 1291 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1248, 1198, 1168, 1138 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 1071, 1051, 1022, 1010, 991, 859, 800 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 294 (4.62), 250 (4.73), 220 (5.07) nm.

CHN-Analyse: C<sub>84</sub>H<sub>120</sub>O<sub>14</sub> (1352.8678)

ber. C 74.51% H 8.94%

gef. C 74.32% H 8.98%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.92 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.75 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.4 Hz, 4H, 5''-H), 6.70 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 6''-H), 6.57 (d,  $^4J_{2,6}$  = 2.0 Hz, 4H, 2''-H), 4.26-4.24 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.07-4.06 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94, 3.68 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.84-1.77, 1.69-1.62 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.48-1.30 (m, 32H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.95-0.89 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.3, 147.7, 147.6 (C-1, C-1', C-2, C-2', C-3'', C-4''), 134.4, 133.2 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.9, 116.1, 115.7, 113.3 (C-3, C-3', C-6, C-6', C-2'', C-5'', C-6''), 69.9, 69.2, 69.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 29.0, 28.8, 28.2, 28.1, 22.5, 22.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dihexyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 (126)

Ansatz: 0.40 g (0.60 mmol) 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117**, 1.16 g (3.60 mmol) 3,4-Dihexyloxyphenylboronsäure **132**, 104 mg (90.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 5.20 g (50.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 25 ml Wasser und 25 ml Dimethoxyethan

Laufmittel: Petrolether/Essigester 2:1

Ausbeute: 0.62 g (0.42 mmol / 71%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 71 °C [46.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] Col<sub>h</sub> 95 °C [20.3  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.55 (Petrolether/Essigester 2:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1465.0 [ $\text{M}^+$ ], 1488.0 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ], 1504.0 [ $\text{M}^+ + \text{K}$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3045, 2955, 2933, 2870, 2857 (vs, CH, Val.), 1602, 1581, 1503 (s-vs, C=C, Val., aromat.), 1470, 1391, 1381, 1314 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1246, 1197, 1172, 1140 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 1066, 1047, 1029, 1018, 998, 859, 803 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 294 (4.61), 250 (4.71), 220 (5.05), 204 (4.97), 192 (4.87) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{92}\text{H}_{136}\text{O}_{14}$ (1464.9930)	ber.	C 75.36%	H 9.36%
	gef.	C 75.35%	H 9.44%



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.92 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.75 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.3 Hz, 4H, 5''-H), 6.69 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 6''-H), 6.57 (d,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 2''-H), 4.26-4.24 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.07-4.05 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94, 3.68 (t, t,  $^3J$  = 6.8, 6.6 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83-1.76, 1.69-1.62 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.48-1.27 (m, 48H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.92-0.88 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.4, 147.7 (C-1, C-1', C-2, C-2', C-3'', C-4''), 134.4, 133.2 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.9, 116.1, 115.8, 113.3 (C-3, C-3', C-6, C-6', C-2'', C-5'', C-6''), 69.9, 69.3, 69.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.6, 31.5, 29.3, 29.1, 25.7, 25.6, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-diheptyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 (127)

Ansatz: 0.40 g (0.60 mmol) 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117**, 1.26 g (3.60 mmol) 3,4-Diheptyloxyphenylboronsäure **133**, 104 mg (90.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 5.20 g (50.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 25 ml Wasser und 25 ml Dimethoxyethan

Laufmittel: Petrolether/Essigester 3:1  $\rightarrow$  2:1

Ausbeute: 0.74 g (0.47 mmol / 78%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 68  $^\circ\text{C}$  [ $54.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] Col<sub>h</sub> 94  $^\circ\text{C}$  [ $20.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.63 (Petrolether/Essigester 2:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1577.1 [ $\text{M}^+$ ], 1600.2 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ], 1616.2 [ $\text{M}^+ + \text{K}$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2926, 2872, 2857 (s-vs, CH, Val.), 1506 (s, C=C, Val., aromat.), 1469 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1250, 1200, 1138 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 294 (4.49), 250 (4.59), 220 (4.94) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{100}\text{H}_{152}\text{O}_{14}$ (1577.1182)	ber.	C 76.09%	H 9.71%
	gef.	C 76.21%	H 9.75%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.93 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.75 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.4 Hz, 4H, 5''-H), 6.70 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 6''-H), 6.57 (d,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 2''-H), 4.26-4.24 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.07-4.05 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94, 3.68 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83-1.76, 1.67-1.62 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.47-1.24 (m, 64H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.90-0.87 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.3, 147.7 (C-1, C-1', C-2, C-2', C-3'', C-4''), 134.3, 133.2 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.8, 116.1, 115.8, 113.3 (C-3, C-3', C-6, C-6', C-2'', C-5'', C-6''), 69.9, 69.2, 69.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.8, 29.3, 29.1, 26.0, 25.9, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dioctyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 (128)

Ansatz: 0.40 g (0.60 mmol) 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117**, 1.36 g (3.60 mmol) 3,4-Dioctyloxyphenylboronsäure **134**, 104 mg (90.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ , 5.20 g (50.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 25 ml Wasser und 25 ml Dimethoxyethan

Laufmittel: Petrolether/Essigester 2:1

Ausbeute: 0.61 g (0.36 mmol / 60%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 74 °C [57.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] Col<sub>h</sub> 91 °C [17.6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.79 (Petrolether/Essigester 2:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1689.3 [ $\text{M}^+$ ], 1712.3 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2958, 2923, 2873, 2853 (vs, CH, Val.), 1606, 1579, 1561, 1507 (s, C=C, Val., aromat.), 1470, 1451, 1390, 1314 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1251, 1206, 1197, 1170, 1147, 1137, 1123 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 1084, 1061, 1038, 861, 801 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 294 (4.43), 250 (4.53), 220 (4.88) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{108}\text{H}_{168}\text{O}_{14}$ (1689.2434)	ber.	C 76.72%	H 10.02%
	gef.	C 76.75%	H 10.09%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.93 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.75 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.4 Hz, 4H, 5''-H), 6.69 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 2.0 Hz, 4H, 6''-H), 6.57 (d,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 2''-H), 4.26-4.24 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.07-4.05 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94, 3.68 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83-1.76, 1.68-1.61 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.24 (m, 80H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.90-0.87 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.4, 147.7 (C-1, C-1', C-2, C-2', C-3'', C-4''), 134.4, 133.3 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.9, 116.1, 115.9, 113.4 (C-3, C-3', C-6, C-6', C-2'', C-5'', C-6''), 69.9, 69.3, 69.2, 69.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.8, 29.4, 29.3, 29.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dinonyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 (129)

Ansatz: 0.40 g (0.60 mmol) 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117**, 1.46 g (3.60 mmol) 3,4-Dinonyloxyphenylboronsäure **135**, 104 mg (90.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 5.20 g (50.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 25 ml Wasser und 25 ml Dimethoxyethan

Laufmittel: Petrolether/Essigester 2:1

Ausbeute: 0.91 g (0.50 mmol / 84%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC:  $K_1$  38 °C [ $55.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]  $K_2$  64 °C [ $4.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]  $\text{Col}_h$  82 °C [ $129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.71 (Petrolether/Essigester 2:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1801.3 [ $\text{M}^+$ ], 1824.4 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ], 1840.4 [ $\text{M}^+ + \text{K}$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2923, 2872, 2853 (vs, CH, Val.), 1508 (s, C=C, Val., aromat.), 1468 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1252, 1137 (m-s, u.a. C-O-C, Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 292 (4.57), 252 (4.66), 220 (5.02), 204 (5.01) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{116}\text{H}_{184}\text{O}_{14}$ (1801.3686)	ber.	C 77.27%	H 10.29%
	gef.	C 76.94%	H 10.35%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.92 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.75 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz, 4H, 5''-H), 6.69 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 2.0 Hz, 4H, 6''-H), 6.57 (d,  $^4J_{2,6}$  = 2.0 Hz, 4H, 2''-H), 4.26-4.24 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.07-4.06 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94, 3.68 (t, t,  $^3J$  = 6.8, 6.6 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.81-1.76, 1.66-1.61 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.48-1.23 (m, 96H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.90-0.87 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.4, 147.7 (C-1, C-1', C-2, C-2', C-3'', C-4''), 134.4, 133.2 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.9, 116.1, 115.8, 113.4 (C-3, C-3', C-6, C-6', C-2'', C-5'', C-6''), 69.9, 69.3, 69.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-didecyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 (130)

Ansatz: 0.20 g (0.30 mmol) 4,4',5,5'-Tetrabromdibenzo-18-krone-6 **117**, 0.78 g (1.80 mmol) 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **136**, 52.0 mg (45.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 2.60 g (25.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 12 ml Wasser und 12 ml Dimethoxyethan

Laufmittel: Petrolether/Essigester 7:3  $\rightarrow$  1:1

Ausbeute: 0.38 g (0.20 mmol / 67%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC:  $K_1$  40 °C [ $47.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]  $K_2$  67 °C [ $0.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]  $\text{Col}_h$  85 °C [ $124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

$R_f$  = 0.62 (Petrolether/Essigester 2:1)

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1913.4 [ $\text{M}^+$ ], 1936.5 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ], 1952.4 [ $\text{M}^+ + \text{K}$ ].

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2920, 2873, 2851 (vs, CH, Val.), 1606, 1507 (s, C=C, Val., aromat.), 1469, 1390 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1314, 1252, 1207, 1194, 1145, 1138, 1122 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1083, 1069 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 290 (4.49), 248 (4.62), 220 (4.98), 210 (4.93), 202 (4.89), 196 (4.82) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{124}\text{H}_{200}\text{O}_{14}$ (1913.4938)	ber.	C 77.76%	H 10.53%
	gef.	C 77.59%	H 10.67%

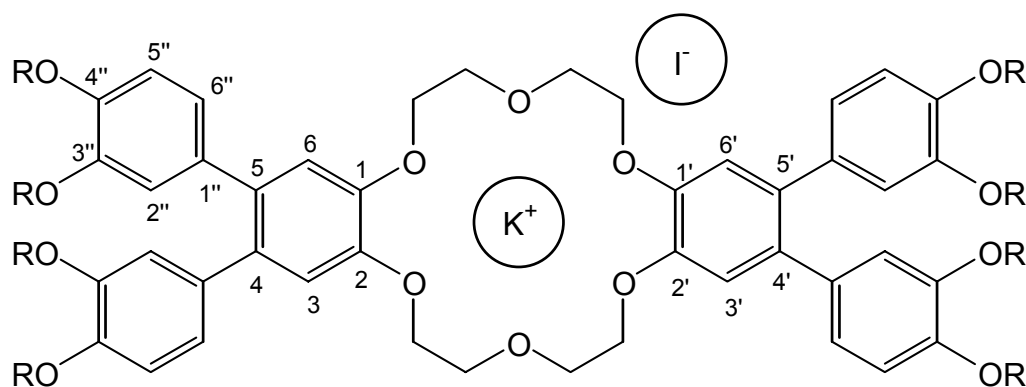
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.93 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.75 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.3 Hz, 4H, 5''-H), 6.69 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 1.9 Hz, 4H, 6''-H), 6.57 (d,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 2''-H), 4.28-4.21 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.10-4.03 (m, 8H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94, 3.68 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83-1.76, 1.68-1.61 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.48-1.22 (m, 112H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.90-0.87 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.3, 147.7 (C-1, C-1', C-2, C-2', C-3'', C-4''), 134.3, 133.3 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.9, 116.1, 115.9, 113.3 (C-3, C-3', C-6, C-6', C-2'', C-5'', C-6''), 69.9, 69.3, 69.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 26.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 8.3.3. Versuche zu Kapitel 4.5.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Kaliumiodidkomplexe der Kronenetherderivate (147) - (152) <sup>[27]</sup>

100 mg der Kronenetherderivate **125** - **130** werden in 3 ml Aceton suspendiert und durch Erwärmen in Lösung gebracht. Zu dieser Lösung wird eine Lösung einer äquimolaren Menge Kaliumiodid in 2 ml Aceton gegeben, und das Lösungsmittel wird unter Rühren bei Normaldruck entfernt. Der Rückstand wird mit 3 ml Chloroform versetzt, und nach Abfiltrieren des nicht in Lösung gehenden Feststoffes wird das Lösungsmittel bei Normaldruck entfernt. Die Kaliumiodidkomplexe **147** - **152** werden als hellbraune Feststoffe erhalten.



- 147:** R =  $\text{C}_5\text{H}_{11}$   
**148:** R =  $\text{C}_6\text{H}_{13}$   
**149:** R =  $\text{C}_7\text{H}_{15}$   
**150:** R =  $\text{C}_8\text{H}_{17}$   
**151:** R =  $\text{C}_9\text{H}_{19}$   
**152:** R =  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

**4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dipentyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 – Kaliumiodidkomplex (147)**

Ansatz: 0.10 g (73.9  $\mu\text{mol}$ ) 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dipentyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 **125**,  
12.3 mg (73.9  $\mu\text{mol}$ ) Kaliumiodid

Ausbeute: 112 mg (73.9  $\mu\text{mol}$  / quant.)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 59 °C (Peaktemperatur) [ $13.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] Col<sub>h</sub> 165 °C [ $39.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

MS (ESI):  $m/z = 1391.7$  [ $\text{M}^+ - \text{I}$ ]

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2956, 2933, 2871$  (s, CH, Val.), 1604, 1497 (vs, C=C, Val., aromat.), 1469, 1457, 1387, 1380 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1315, 1245, 1196, 1163, 1137, 1124 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 1067, 1051, 1025, 1009, 991, 960 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 366 (3.72), 294 (4.63), 244 (4.66), 218 (5.02) nm.

CHN-Analyse: C <sub>84</sub> H <sub>120</sub> IKO <sub>14</sub> (1518.7360)	ber. C 66.37%	H 7.96%
	gef. C 65.92%	H 8.05%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.87$  (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.76 (d,  $^3J_{5,6} = 8.3 \text{ Hz}$ , 4H, 5''-H), 6.69 (dd,  $^3J_{5,6} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{2,6} = 2.0 \text{ Hz}$ , 4H, 6''-H), 6.53 (d,  $^4J_{2,6} = 1.8 \text{ Hz}$ , 4H, 2''-H), 4.28-4.26 (m, 16H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.94, 3.67 (t,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83-1.76, 1.66-1.61 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47-1.30 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.94-0.88 (m, 24H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 148.4, 147.9$  (C-3'', C-4''), 145.7 (C-1, C-1', C-2, C-2'), 133.9, 133.3 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.8, 116.1, 113.3 (C-2'', C-5'', C-6''), 113.0 (C-3, C-3', C-6, C-6'), 69.2, 69.1, 68.8, 67.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.0, 28.7, 28.2, 28.1, 22.4, 22.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dihexyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 – Kaliumiodidkomplex (148)**

Ansatz: 0.10 g (68.3  $\mu\text{mol}$ ) 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dihexyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 **126**,  
11.3 mg (68.3  $\mu\text{mol}$ ) Kaliumiodid

Ausbeute: 111 mg (68.3  $\mu\text{mol}$  / quant.)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 53 °C (Peaktemperatur) [15.5 kJ·mol<sup>-1</sup>] Col<sub>h</sub> 160 °C [42.1 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

MS (ESI):  $m/z = 1503.8$  [M<sup>+</sup> - I]

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2956, 2931, 2871, 2860$  (s, CH, Val.), 1604, 1499 (vs, C=C, Val., aromat.), 1469, 1457, 1387, 1380 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1246, 1196, 1162, 1137, 1124 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 1067, 1018, 960 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 366 (3.39), 292 (4.59), 244 (4.69), 220 (5.03), 210 (5.00) nm.

CHN-Analyse: C <sub>92</sub> H <sub>136</sub> IKO <sub>14</sub> (1630.8612)	ber.	C 67.69%	H 8.40%
	gef.	C 67.65%	H 8.53%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.87$  (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.4 Hz, 4H, 5''-H), 6.69 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.8 Hz, 4H, 6''-H), 6.54 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 2.0 Hz, 4H, 2''-H), 4.27-4.26 (m, 16H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.94, 3.67 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.82-1.75, 1.67-1.60 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47-1.24 (m, 48H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91-0.87 (m, 24H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 148.4, 147.9$  (C-3'', C-4''), 145.7 (C-1, C-1', C-2, C-2'), 133.9, 133.2 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.8, 116.1, 113.3 (C-2'', C-5'', C-6''), 113.1 (C-3, C-3', C-6, C-6'), 69.2, 69.1, 68.8, 67.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.6, 31.5, 29.2, 29.0, 25.6, 22.6, 22.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-diheptyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 – Kaliumiodidkomplex (149)

Ansatz: 0.10 g (63.4 μmol) 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-diheptyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 **127**,  
10.5 mg (63.4 μmol) Kaliumiodid

Ausbeute: 111 mg (63.4 μmol / quant.)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 56 °C (Peaktemperatur) [21.7 kJ·mol<sup>-1</sup>] Col<sub>h</sub> 156 °C [40.7 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

MS (ESI):  $m/z = 1616.0$  [M<sup>+</sup> - I]

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2929, 2870, 2858 (s, CH, Val.), 1604, 1499 (vs, C=C, Val., aromat.), 1469, 1457, 1388, 1380 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1290, 1245, 1198, 1162, 1137, 1124 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 1067, 1037, 1029, 1025, 1019, 961 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 366 (3.42), 292 (4.57), 244 (4.66), 218 (5.01), 208 (4.99) nm.

CHN-Analyse: C<sub>100</sub>H<sub>152</sub>I<sub>14</sub>O<sub>14</sub> (1782.9864) ber. C 68.85% H 8.79%  
gef. C 68.93% H 8.94%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.87 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.3 Hz, 4H, 5''-H), 6.69 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.8 Hz, 4H, 6''-H), 6.54 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 2.0 Hz, 4H, 2''-H), 4.29-4.23 (m, 16H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.93, 3.67 (t, t, <sup>3</sup>*J* = 6.8, 6.6 Hz, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.82-1.75, 1.66-1.61 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.44-1.24 (m, 64H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.89-0.86 (m, 24H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 148.4, 147.9 (C-3'', C-4''), 145.8 (C-1, C-1', C-2, C-2'), 133.9, 133.3 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.8, 116.1, 113.3 (C-2'', C-5'', C-6''), 113.2 (C-3, C-3', C-6, C-6'), 69.2, 69.1, 68.9, 67.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.8, 30.9, 29.3, 29.1, 29.0, 26.0, 25.9, 22.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1, 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dioctyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 – Kaliumiodidkomplex (150)

Ansatz: 0.10 g (59.2  $\mu$ mol) 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-dioctyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 **128**,  
9.83 mg (59.2  $\mu$ mol) Kaliumiodid

Ausbeute: 110 mg (59.2  $\mu$ mol / quant.)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 67 °C (Peaktemperatur) [22.7 kJ·mol<sup>-1</sup>] Col<sub>h</sub> 157 °C [38.0 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

MS (ESI): *m/z* = 1728.1 [M<sup>+</sup> - I]

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2926, 2856 (s, CH, Val.), 1605, 1499 (vs, C=C, Val., aromat.), 1469, 1457, 1388, 1379 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1246, 1198, 1162, 1137, 1125 (m-vs, u.a. C-O-C, Val.), 1067, 1048, 961 (m, =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 366 (3.44), 294 (4.57), 244 (4.65), 218 (5.00) nm.



CHN-Analyse: C <sub>116</sub> H <sub>184</sub> IKO <sub>14</sub> (1967.2368)	ber.	C 70.76%	H 9.43%
	gef.	C 70.90%	H 9.70%

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.87 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.76 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.4 Hz, 4H, 5''-H), 6.69 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 6''-H), 6.54 (d,  $^4J_{2,6}$  = 2.0 Hz, 4H, 2''-H), 4.28-4.26 (m, 16H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94, 3.67 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.81-1.75, 1.66-1.61 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.44-1.27 (m, 96H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.89-0.86 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.4, 148.0 (C-3'', C-4''), 145.7 (C-1, C-1', C-2, C-2'), 134.0, 133.4 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.9, 116.2, 113.4 (C-2'', C-5'', C-6''), 113.1 (C-3, C-3', C-6, C-6'), 69.3, 69.2, 68.9 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 30.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 26.0, 25.9, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-didecyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 – Kaliumiodidkomplex (152)

Ansatz: 0.10 g (52.3  $\mu\text{mol}$ ) 4,4',5,5'-Tetra(3'',4''-didecyloxyphenyl)dibenzo-18-krone-6 **130**,  
8.68 mg (52.3  $\mu\text{mol}$ ) Kaliumiodid

Ausbeute: 109 mg (52.2  $\mu\text{mol}$  / quant.)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 58 °C (Peaktemperatur) [ $13.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] Col<sub>h</sub> 150 °C [ $37.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

MS (ESI):  $m/z$  = 1952.3 [ $\text{M}^+ - \text{I}$ ]

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2933, 2854 (vs, CH, Val.), 1605, 1499 (s, C=C, Val., aromat.), 1468, 1458, 1385 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , Def.), 1246, 1197, 1162, 1135, 1124 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1067, 1049 (m, =C-H, Def.)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$ ) = 366 (3.55), 294 (4.61), 244 (4.68), 218 (5.04), 206 (5.00) nm.

CHN-Analyse: $\text{C}_{124}\text{H}_{200}\text{IKO}_{14}$ (2079.3620)	ber.	C 71.56%	H 9.69%
	gef.	C 71.33%	H 9.76%

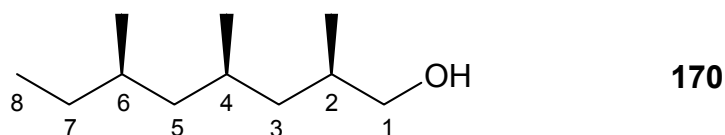
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.87 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H), 6.76 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.3 Hz, 4H, 5''-H), 6.69 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 2.0 Hz, 4H, 6''-H), 6.54 (d,  $^4J_{2,6}$  = 1.8 Hz, 4H, 2''-H), 4.29-4.23 (m, 16H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94, 3.67 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82-1.75, 1.67-1.61 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.48-1.23 (m, 112H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.89-0.86 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.4, 147.9 (C-3'', C-4''), 145.8 (C-1, C-1', C-2, C-2'), 134.0, 133.4 (C-4, C-4', C-5, C-5', C-1''), 121.9, 116.2, 113.4 (C-2'', C-5'', C-6''), 113.1 (C-3, C-3', C-6, C-6'), 69.3, 69.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 26.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 8.4. Versuche zu Kapitel 5.

##### (2*R*,4*R*,6*R*)-2,4,6-Trimethyloctan-1-ol (**170**) <sup>[88]</sup>

Eine Suspension von 7.30 g (0.19 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 70 ml abs. Diethylether wird unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit einer Lösung von 12.0 g (0.06 mol) (2*R*,4*R*,6*R*)-2,4,6-Trimethyloctansäuremethylester **160** in 20 ml Diethylether so versetzt, dass der Ether mäßig siedet. Die Reaktionsmischung wird fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden unter Eiskühlung nacheinander 7 ml Wasser, 7 ml 10%ige NaOH-Lösung und 21 ml Wasser tropfenweise zugegeben, und die entstandene Suspension wird noch eine Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und gründlich mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird (2*R*,4*R*,6*R*)-2,4,6-Trimethyloctan-1-ol **170** als farblose Flüssigkeit erhalten und nicht weiter aufgereinigt.



Ausbeute: 9.94 g (58.0 mmol / 96%)

Reinheit: 100% (GC)

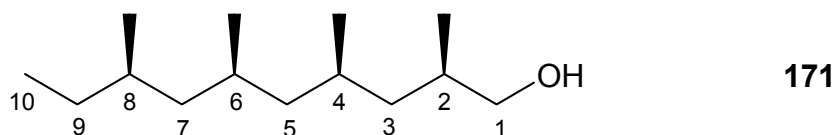
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +6.1^\circ$  ( $c = 1.00$  in  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.53 (dd,  $^3J_{1,2} = 5.0$  Hz,  $^2J_{1,1} = 10.4$  Hz, 1H, 1- $\text{H}_a$ ), 3.36 (dd,  $^3J_{1,2} = 6.8$  Hz,  $^2J_{1,1} = 10.4$  Hz, 1H, 1- $\text{H}_b$ ), 1.76-1.68 (m, 1H, 2-H), 1.61-1.51 (m, 1H, 4-H), 1.54-1.18 (m, 4H, 6-H, 7- $\text{H}_a$ , 5- $\text{H}_a$ , 3- $\text{H}_a$ ), 1.08-0.99 (m, 1H, 7- $\text{H}_b$ ), 0.92 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ), 0.86 (d,  $^3J = 6.3$  Hz, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 0.83 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ), 0.93-0.82 (m, 5H, 5- $\text{H}_b$ , 3- $\text{H}_b$ , 8-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 68.3 (C-1), 44.7 (C-5), 41.3 (C-3), 33.1 (C-2), 31.5 (C-6), 28.8 (C-7), 27.5 (C-4), 20.9 (4- $\text{CH}_3$ ), 19.9 (6- $\text{CH}_3$ ), 17.5 (2- $\text{CH}_3$ ), 11.1 (C-8) ppm.

**(2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyldecan-1-ol (171)** <sup>[30b]</sup>

Eine Suspension von 2.50 g (65.9 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml abs. Diethylether wird unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit einer Lösung von 13.0 g (53.6 mmol) (2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyldecansäuremethylester **11** in 50 ml Diethylether so versetzt, dass der Ether mäßig siedet. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden unter Eiskühlung nacheinander 3 ml Wasser, 3 ml 10%ige NaOH-Lösung und 9 ml Wasser tropfenweise zugegeben, und die entstandene Suspension wird noch eine Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und gründlich mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird (2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyldecan-1-ol **171** als farblose Flüssigkeit erhalten und nicht weiter aufgereinigt.



Ausbeute: 11.5 g (53.5 mmol / quant.)

Reinheit: 100% (GC)

$[\alpha]_D^{20} = +2.95^\circ$  ( $c = 1.00$  in CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.54$  (dd,  $^3J_{1,2} = 5.0$  Hz,  $^2J_{1,1} = 10.4$  Hz, 1H, 1-H<sub>a</sub>), 3.36 (dd,  $^3J_{1,2} = 6.8$  Hz,  $^2J_{1,1} = 10.4$  Hz, 1H, 1-H<sub>b</sub>), 1.76-1.68 (m, 1H, 2-H), 1.62-1.52 (m, 2H, 4-H, 6-H), 1.46-1.15 (m, 5H, 8-H, 9-H<sub>a</sub>, 3-H<sub>a</sub>, 7-H<sub>a</sub>, 5-H<sub>a</sub>), 1.09-0.99 (m, 1H, 9-H<sub>b</sub>), 0.93 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 0.86 (d,  $^3J = 6.3$  Hz, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 0.84 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3H, 8-CH<sub>3</sub>), 0.83 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 0.92-0.80 (m, 6H, 3-H<sub>b</sub>, 5-H<sub>b</sub>, 10-H, 7-H<sub>b</sub>) ppm.

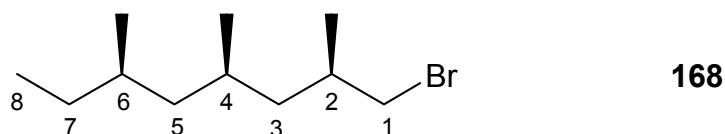
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 68.2$  (C-1), 45.5 (C-5), 44.6 (C-7), 41.1 (C-3), 33.1 (C-2), 31.5 (C-8), 28.7 (C-9), 27.5 (C-4, C-6), 21.0 (4-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>), 20.0 (8-CH<sub>3</sub>), 17.6 (2-CH<sub>3</sub>), 11.1 (C-10) ppm.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkylbromide (168) und (169)** <sup>[90]</sup>

In einem Schlenkkolben wird eine Lösung von 26.2 g (0.10 mol) PPh<sub>3</sub> in 300 ml Dichlormethan bei 0 °C unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit einer Lösung von 16.0 g (0.10 mol, 5.1 ml) Brom in 15 ml Dichlormethan versetzt. Die entstehende Suspension wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend werden bei 0 °C 0.05 mol des entsprechenden Alkohols **170** bzw.

**171** zügig zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird mit 200 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung und mit 200 ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum bis zum Ausfall des entstandenen Triphenylphosphinoxids eingengt. Der Feststoff wird abfiltriert und gründlich mit Pentan gewaschen. Die Filtrate werden vereinigt, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel werden die Alkylbromide **168** und **169** als farblose Flüssigkeiten erhalten.

**(2*R*,4*R*,6*R*)-2,4,6-Trimethyl-1-bromooctan (168)** <sup>[113]</sup>



Ansatz: 8.65 g (0.05 mol) (2*R*,4*R*,6*R*)-2,4,6-Trimethyloctan-1-ol **170**

Ausbeute: 10.8 g (46.1 mmol / 92%)

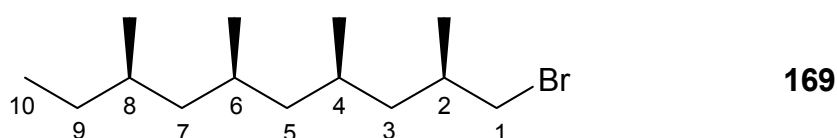
Reinheit: 98% (GC)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15.0^\circ$  ( $c = 2.00$  in  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.42$  (dd,  $^3J_{1,2} = 4.0$  Hz,  $^2J_{1,1} = 9.8$  Hz, 1H, 1- $\text{H}_a$ ), 3.32 (dd,  $^3J_{1,2} = 6.0$  Hz,  $^2J_{1,1} = 9.8$  Hz, 1H, 1- $\text{H}_b$ ), 1.93-1.86 (m, 1H, 2-H), 1.59-1.52 (m, 1H, 4-H), 1.47-1.30 (m, 3H, 6-H, 3- $\text{H}_a$ , 7- $\text{H}_a$ ), 1.24-1.17 (m, 1H, 5- $\text{H}_a$ ), 1.11-1.02 (m, 1H, 7- $\text{H}_b$ ), 1.01 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ), 0.86 (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 0.85 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ), 0.99-0.84 (m, 5H, 3- $\text{H}_b$ , 5- $\text{H}_b$ , 8-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 44.8$  (C-5), 42.6 (C-3), 41.6 (C-1), 32.3 (C-2), 31.5 (C-6), 29.0 (C-7), 27.4 (C-4), 20.6 (4- $\text{CH}_3$ ), 19.8 (6- $\text{CH}_3$ ), 19.7 (2- $\text{CH}_3$ ), 11.1 (C-8) ppm.

**(2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyl-1-bromodecan (169)** <sup>[113]</sup>



Ansatz: 10.7 g (0.05 mol) (2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyldecan-1-ol **171**

Ausbeute: 13.2 g (47.5 mmol / 95%)

Reinheit: 92% (GC)

$[\alpha]_D^{20} = -13.6^\circ$  ( $c = 2.00$  in  $\text{CHCl}_3$ )

MS (EI):  $m/z$  (%) = 278 (2), 276 (2)  $[\text{M}^+]$ , 249 (2), 247 (2)  $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$ , 207 (4), 205 (4)  $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_6]$ , 179 (6), 177 (6)  $[\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}]$ , 165 (36), 163 (37)  $[\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}]$ , 151 (1), 149 (1)  $[\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}]$ , 141 (8), 125 (11), 111 (7), 99 (18), 85 (21)  $[\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}_8\text{H}_{17}]$ , 83 (43), 71 (42), 57 (100)  $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$ , 55 (39), 41 (41).

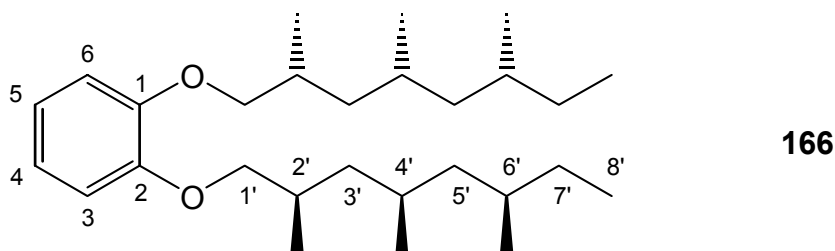
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.43$  (dd,  $^3J_{1,2} = 4.0$  Hz,  $^2J_{1,1} = 9.8$  Hz, 1H, 1- $\text{H}_a$ ), 3.32 (dd,  $^3J_{1,2} = 6.0$  Hz,  $^2J_{1,1} = 9.8$  Hz, 1H, 1- $\text{H}_b$ ), 1.93-1.85 (m, 1H, 2-H), 1.63-1.52 (m, 2H, 6-H, 4-H), 1.47-1.32 (m, 3H, 8-H, 3- $\text{H}_a$ , 9- $\text{H}_a$ ), 1.24-1.15 (m, 2H, 7- $\text{H}_a$ , 5- $\text{H}_a$ ), 1.01 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ), 1.09-0.84 (m, 16H, 9- $\text{H}_b$ , 3- $\text{H}_b$ , 5- $\text{H}_b$ , 10-H, 7- $\text{H}_b$ , 4- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ , 8- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.6$  (C-5), 44.7 (C-7), 42.3 (C-3), 41.5 (C-1), 32.3 (C-2), 31.5 (C-8), 28.9 (C-9), 27.4 (C-4, C-6), 20.9 (8- $\text{CH}_3$ ), 20.7 (4- $\text{CH}_3$ ), 20.0 (6- $\text{CH}_3$ ), 19.8 (2- $\text{CH}_3$ ), 11.2 (C-10) ppm.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1,2-Dialkyloxybenzole (166) und (167)

In einem Schlenkkolben werden vorsichtig 3.00 mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausgeheizt und abs. Dimethylformamid, 1.00 mol Brenzkatechin **108** und 2.00 mol des entsprechenden Alkylbromids **168** bzw. **169** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter einer Stickstoffatmosphäre zwei Tage bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 100 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (40:1) als Laufmittel werden die 1,2-Dialkyloxybenzole **166** und **167** als farblose Flüssigkeiten erhalten.

#### 1,2-Di-[(2'*R*,4'*R*,6'*R*)-2',4',6'-trimethyloctyl-1'-oxy]-benzol (166)



Ansatz: 1.49 g (13.5 mmol) Brenzkatechin **108**, 6.35 g (27.0 mmol) (2*R*,4*R*,6*R*)-2,4,6-Tri-methyl-1-bromooctan **168**, 5.60 g (40.5 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 40 ml Dimethylformamid  
Ausbeute: 3.48 g (8.31 mmol / 62%)  
Reinheit: 99.7% (GC)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14.4^{\circ}$  ( $c = 1.00$  in CHCl<sub>3</sub>)

R<sub>f</sub> = 0.69 (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 419 (3), 418 (10) [M<sup>+</sup>], 265 (2), 264 (11) [M<sup>+</sup> - C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>], 125 (2), 121 (3), 111 (6), 110 (100) [M<sup>+</sup> - 2 × C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>], 97 (6), 85 (14), 71 (15), 57 (38), 41 (20).

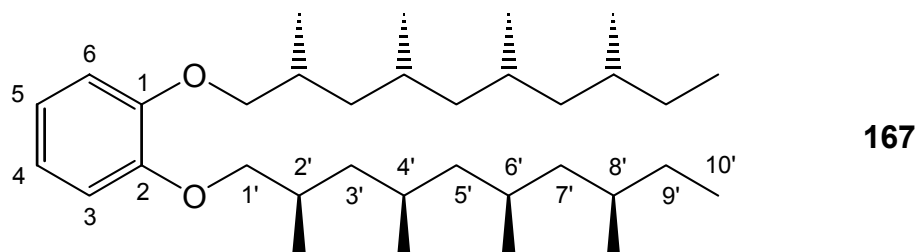
FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3085, 3037$  (s, CH, Val., aromat.), 2959, 2915, 2875, 2854 (s, CH, Val., aliphat.), 1593, 1506 (s, C=C, Val., aromat.), 1463, 1454, 1379 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1255, 1236, 1224, 1121 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1031, 993, 988, 737 (m, u.a. =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 278 (3.49), 228 (3.95), 202 (4.58) nm.

CHN-Analyse: C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> (418.3811)      ber.    C 80.31%    H 12.04%  
   gef.    C 79.93%    H 12.10%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.89$  (m, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 3.88 (dd, <sup>3</sup> $J_{I,2} = 5.0$  Hz, <sup>2</sup> $J_{I,I} = 8.8$  Hz, 2H, 1'-H<sub>a</sub>), 3.71 (dd, <sup>3</sup> $J_{I,2} = 7.0$  Hz, <sup>2</sup> $J_{I,I} = 8.8$  Hz, 2H, 1'-H<sub>b</sub>), 2.14-2.06 (m, 2H, 2'-H), 1.70-1.61 (m, 2H, 4'-H), 1.53-1.34 (m, 6H, 3'-H<sub>a</sub>, 6'-H, 7'-H<sub>a</sub>), 1.31-1.24 (m, 2H, 5'-H<sub>a</sub>), 1.12-1.01 (m, 4H, 7'-H<sub>b</sub>, 3'-H<sub>b</sub>), 1.08 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 6H, 2'-CH<sub>3</sub>), 0.96-0.88 (m, 2H, 5'-H<sub>b</sub>), 0.91 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 6H, 4'-CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup> $J = 7.3$  Hz, 6H, 8'-H), 0.85 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 6H, 6'-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 149.5$  (C-1, C-2), 120.9 (C-4, C-5), 113.9 (C-3, C-6), 74.2 (C-1'), 44.7 (C-5'), 41.7 (C-3'), 31.5 (C-6'), 30.8 (C-2'), 28.9 (C-7'), 27.5 (C-4'), 21.0 (4'-CH<sub>3</sub>), 19.9 (6'-CH<sub>3</sub>), 18.1 (2'-CH<sub>3</sub>), 11.1 (C-8') ppm.

**1,2-Di-[(2'R,4'R,6'R,8'R)-2',4',6',8'-tetramethyldecyl-1'-oxy]-benzol (167)**


Ansatz: 1.10 g (0.01 mmol) Brenzkatechin **108**, 5.55 g (0.02 mmol) (2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyl-1-bromdecan **169**, 4.15 g (0.03 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 ml Dimethylformamid

Ausbeute: 3.39 g (6.74 mmol / 67%)

Reinheit: 99% (GC)

$[\alpha]_D^{20} = -7.90^\circ$  ( $c = 1.00$  in CHCl<sub>3</sub>)

$R_f = 0.82$  (Petrolether/Essigester 20:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 504 (2), 503 (14), 502 (44) [M<sup>+</sup>], 307 (3), 306 (18) [M<sup>+</sup> - C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>], 196 (2), 149 (1), 139 (5), 125 (11), 111 (12), 110 (100) [M<sup>+</sup> - 2 × C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>], 71 (54), 69 (76), 57 (96).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065, 3037$  (s, CH, Val., aromat.), 2958, 2915, 2874, 2852 (s, CH, Val., aliphat.), 1593, 1506 (s, C=C, Val., aromat.), 1462, 1379 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1255, 1224, 1121 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1031, 987, 737 (m, u.a. =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 278 (3.46), 228 (3.90), 202 (4.59) nm.

CHN-Analyse: C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub> (502.4750)	ber.	C 81.20%	H 12.44%
	gef.	C 80.99%	H 12.60%

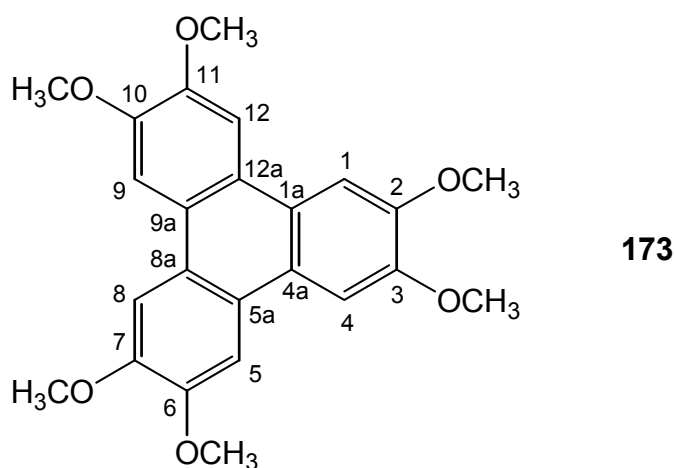
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.88$  (m, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 3.88 (dd, <sup>3</sup> $J_{I,2} = 5.0$  Hz, <sup>2</sup> $J_{I,1} = 8.8$  Hz, 2H, 1'-H<sub>a</sub>), 3.70 (dd, <sup>3</sup> $J_{I,2} = 7.1$  Hz, <sup>2</sup> $J_{I,1} = 8.8$  Hz, 2H, 1'-H<sub>b</sub>), 2.12-2.04 (m, 2H, 2'-H), 1.69-1.55 (m, 4H, 4'-H, 6'-H), 1.52-1.33 (m, 6H, 3'-H<sub>a</sub>, 8'-H, 9'-H<sub>a</sub>), 1.27-1.19 (m, 4H, 5'-H<sub>a</sub>, 7'-H<sub>a</sub>), 1.07 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 6H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.10-0.97 (m, 4H, 9'-H<sub>b</sub>, 3'-H<sub>b</sub>), 0.90 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 6H, 4'-CH<sub>3</sub>), 0.85 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 6H, 8'-CH<sub>3</sub>), 0.83 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 6H, 6'-CH<sub>3</sub>), 0.93-0.82 (m, 10H, 5'-H<sub>b</sub>, 7'-H<sub>b</sub>, 10'-H) ppm.



$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.5 (C-1, C-2), 120.9 (C-4, C-5), 114.0 (C-3, C-6), 74.2 (C-1'), 45.5 (C-5'), 44.6 (C-7'), 41.5 (C-3'), 31.5 (C-8'), 30.8 (C-2'), 28.8 (C-9'), 27.5 (C-4', C-6'), 21.1, 21.0 (4'- $\text{CH}_3$ , 6'- $\text{CH}_3$ ), 20.0 (8'- $\text{CH}_3$ ), 18.2 (2'- $\text{CH}_3$ ), 11.1 (C-10') ppm.

### 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytriphenylen (173) <sup>[92]</sup>

Zu einer Mischung aus 60.0 g (0.37 mol)  $\text{FeCl}_3$  und 250 ml 70%iger Schwefelsäure werden bei 0 °C tropfenweise 15.9 g (0.12 mol) 1,2-Dimethoxybenzol **110** gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur mechanisch gerührt und anschließend auf 250 g Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit 500 ml Wasser, 250 ml Ethanol und 150 ml Toluol gewaschen, zu einer Mischung aus 250 ml Ethanol und 150 ml Chloroform gegeben und kurz zum Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wird heiß abfiltriert, im Vakuum getrocknet und im Extraktor drei Tage mit 300 ml Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus dem Extrakt im Vakuum wird 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytriphenylen **173** als leicht violetter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 9.13 g (22.4 mmol / 56%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 305 °C I

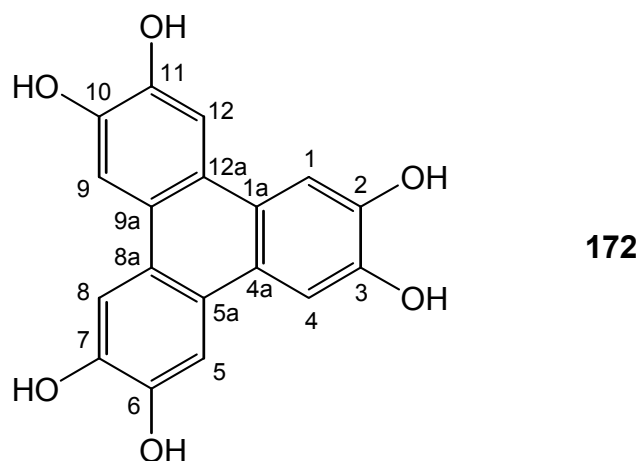
MS (EI):  $m/z$  (%) = 410 (4), 409 (23), 408 (100) [ $\text{M}^+$ ], 394 (3), 393 (8) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 378 (1) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{CH}_3$ ], 363 (9) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{CH}_3$ ], 350 (9), 328 (6), 307 (4), 279 (6), 252 (6), 217 (7), 204 (9), 178 (4), 167 (14), 149 (37), 125 (10), 97 (22), 83 (22), 71 (32), 57 (47), 43 (26).

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.78 (s, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 4.12 (s, 18H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.8 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-10, C-11), 123.2 (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a, C-9a, C-12a), 104.3 (C-1, C-4, C-5, C-8, C-9, C-12), 56.0 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

### 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (172) <sup>[114]</sup>

Eine Suspension von 5.00 g (12.2 mmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytriphenylen **173** in 350 ml Dichlormethan wird bei 0 °C unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit einer Lösung von 36.8 g (0.15 mol, 13.9 ml)  $\text{BBr}_3$  in 35 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung tropfenweise mit 300 ml entgastem Wasser versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und unter Zusatz von Aktivkohle und Filtration der heißen Lösung aus 300 ml entgastem Wasser/Eisessig (3:2) umkristallisiert. 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen **172** wird als leicht bläulicher Feststoff erhalten.



Ausbeute: 2.51 g (7.74 mmol / 63%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 330°C Zers.

MS (EI):  $m/z$  (%) = 326 (2), 325 (17), 324 (100) [ $\text{M}^+$ ], 295 (12), 266 (4), 250 (7), 221 (6), 203 (3), 192 (1), 176 (5), 162 (9), 147 (2), 125 (2), 116 (3), 97 (3), 88 (6), 69 (6), 55 (11), 44 (28).

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 8.29 (br. s, 6H, OH), 7.83 (s, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H) ppm.

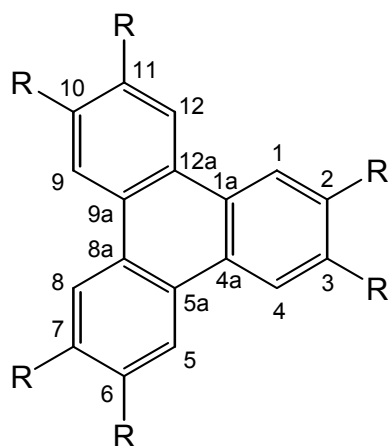
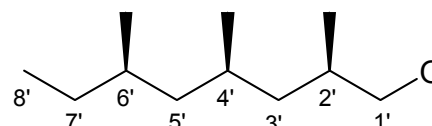
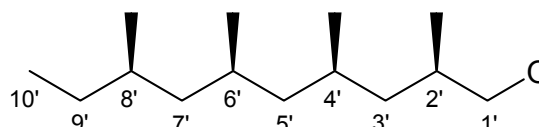
$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 145.8 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-10, C-11), 123.8 (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a, C-9a, C-12a), 108.6 (C-1, C-4, C-5, C-8, C-9, C-12) ppm.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Hexaalkoxytriphenylene (**12**) und (**13**)Methode A <sup>[94]</sup>

In einem Schlenkkolben wird eine Lösung des jeweiligen 1,2-Dialkyloxybenzols **166** bzw. **167** in Dichlormethan unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer äquimolaren Menge  $\text{MoCl}_5$  versetzt. Die Reaktionsmischung wird 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, nacheinander mit Methanol und Wasser versetzt und viermal mit je 50 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 75 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach zweimaliger Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) als Laufmittel werden die Hexaalkoxytriphenylene **12** und **13** als farblose Öle erhalten.

## Methode B

In einem Schlenkkolben werden vorsichtig 2.76 g (0.02 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausgeheizt, und unter einer Stickstoffatmosphäre werden 25 ml Dimethylformamid, 0.50 g (1.54 mmol) 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen **172** sowie 0.01 mol des jeweiligen Alkylbromids **168** bzw. **169** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden bei 100 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 60 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 60 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit je 60 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt wie unter Methode A beschrieben.

**12:** R =**13:** R =

**2,3,6,7,10,11-Hexakis[(2'R,4'R,6'R)-2',4',6'-trimethyloctyl-1'-oxy]triphenylen (12)**

Methode A: 0.63 g (1.50 mmol) 1,2-Di-[(2'R,4'R,6'R)-2',4',6'-trimethyloctyl-1'-oxy]-benzol **166**, 0.41 g (1.50 mmol) MoCl<sub>5</sub>, 3 ml Dichlormethan, 5 ml Methanol, 6 ml Wasser

Ausbeute: 0.12 g (0.10 mmol / 19%)

Reinheit: >90% (<sup>1</sup>H-NMR)

Methode B: 2.35 g (0.01 mol) (2*R*,4*R*,6*R*)-2,4,6-Trimethyl-1-bromooctan **168**

Ausbeute: 0.91 g (0.73 mmol / 47%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

$[\alpha]_D^{20} = -29.1^\circ$  ( $c = 1.00$  in CHCl<sub>3</sub>)

DSC: K<sub>1</sub> -132 °C [38.0 kJ·mol<sup>-1</sup>] K<sub>2</sub> -36 °C [5.20 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

R<sub>f</sub> = 0.48 (Petrolether/Essigester 30:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1252 (4), 1251 (18), 1250 (38), 1249 (43) [M<sup>+</sup>], 1096 (2), 1095 (7), 1094 (4) [M<sup>+</sup> - C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>], 941 (3), 940 (5), 939 (5) [M<sup>+</sup> - 2 × C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>], 785 (3) [M<sup>+</sup> - 3 × C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>], 632 (2), 631 (14) [M<sup>+</sup> - 4 × C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>], 478 (5), 477 (7) [M<sup>+</sup> - 5 × C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>], 325 (7), 324 (30) [C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>], 295 (10), 218 (16), 125 (3), 83 (24), 69 (33), 57 (100).

FT-IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3097$  (s, CH, Val., aromat.), 2959, 2916, 2874, 2853, 2728 (s, CH, Val., aliph.), 1617, 1509 (s, C=C, Val., aromat.), 1463, 1436, 1380 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1263, 1174 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1045, 972, 840 (m, u.a. =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 346 (3.63), 332 (3.99), 324 (4.23), 308 (4.41), 278 (5.07), 270 (4.86), 260 (4.73), 250 (4.49), 214 (4.44), 196 (4.63) nm.

CHN-Analyse: C <sub>84</sub> H <sub>144</sub> O <sub>6</sub> (1249.0963)	ber. C 80.70%	H 11.62%
	gef. C 80.71%	H 11.91%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.82$  (s, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 4.14 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>I,2</sub> = 5.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>I,1</sub> = 8.8 Hz, 6H, 1'-H<sub>a</sub>), 3.96 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>I,2</sub> = 6.8 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>I,1</sub> = 8.8 Hz, 6H, 1'-H<sub>b</sub>), 2.27-2.19 (m, 6H, 2'-H), 1.75-1.69 (m, 6H, 4'-H), 1.65-1.58 (m, 6H, 3'-H<sub>a</sub>), 1.55-1.27 (m, 18H, 6'-H, 7'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>a</sub>), 1.17 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 18H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.18-1.04 (m, 12H, 3'-H<sub>b</sub>, 7'-H<sub>b</sub>), 1.00-0.93 (m, 6H, 5'-H<sub>b</sub>), 0.97 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 18H, 4'-CH<sub>3</sub>), 0.89-0.86 (m, 36H, 8'-H, 6'-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.2 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-10, C-11), 123.5 (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a, C-9a, C-12a), 106.9 (C-1, C-4, C-5, C-8, C-9, C-12), 74.4 (C-1'), 44.7 (C-5'), 41.7 (C-3'), 31.5 (C-6'), 30.9 (C-2'), 29.0 (C-7'), 27.5 (C-4'), 21.1 (4'-CH<sub>3</sub>), 19.9 (6'-CH<sub>3</sub>), 18.2 (2'-CH<sub>3</sub>), 11.2 (C-8') ppm.

### 2,3,6,7,10,11-Hexakis[(2'R,4'R,6'R,8'R)-2',4',6',8'-tetramethyldecyl-1'-oxy]triphenylen (13)

Methode A: 2.51 g (5.00 mmol) 1,2-Di-[(2'R,4'R,6'R,8'R)-2',4',6',8'-tetramethyldecyl-1'-oxy]-benzol **167**, 1.37 g (5.00 mmol)  $\text{MoCl}_5$ , 10 ml Dichlormethan, 15 ml Methanol, 20 ml Wasser

Ausbeute: 1.10 g (0.73 mmol / 44%)

Reinheit: >90% ( $^1\text{H}$ -NMR)

Methode B: 2.77 g (0.01 mol) (2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyl-1-bromdecan **169**

Ausbeute: 1.03 g (0.69 mmol / 45%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -16.8^\circ$  ( $c = 1.00$  in  $\text{CHCl}_3$ )

DSC: K<sub>1</sub> -134 °C [23.4 kJ·mol<sup>-1</sup>] K<sub>2</sub> -38 °C [6.60 kJ·mol<sup>-1</sup>] I

$R_f = 0.50$  (Petrolether/Essigester 30:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1504 (3), 1503 (12), 1502 (66), 1501 (56) [ $\text{M}^+$ ], 1307 (4), 1306 (10), 1305 (12), 1304 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ], 1109 (5), 1108 (4) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ], 913 (2) [ $\text{M}^+ - 3 \times \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ], 717 (5), 715 (18) [ $\text{M}^+ - 4 \times \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ], 519 (10) [ $\text{M}^+ - 5 \times \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ], 325 (24), 324 (76), 323 (42) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6^+$ ], 295 (17), 149 (21), 97 (36), 85 (60), 71 (81), 57 (100).

FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3097$  (s, CH, Val., aromat.), 2958, 2915, 2874, 2852, 2726 (s, CH, Val., aliphat.), 1617, 1509 (s, C=C, Val., aromat.), 1462, 1436, 1379 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Def.), 1263, 1174 (m-s, u.a. C-O-C, Val.), 1044, 973, 840 (m, u.a. =C-H, Def.) cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 346 (3.63), 332 (4.00), 324 (4.24), 308 (4.42), 278 (5.07), 270 (4.89), 260 (4.74), 250 (4.50), 214 (4.51), 196 (4.73) nm.

CHN-Analyse:  $\text{C}_{102}\text{H}_{180}\text{O}_6$  (1501.3780)

ber. C 81.53% H 12.08%

gef. C 81.35% H 12.28%

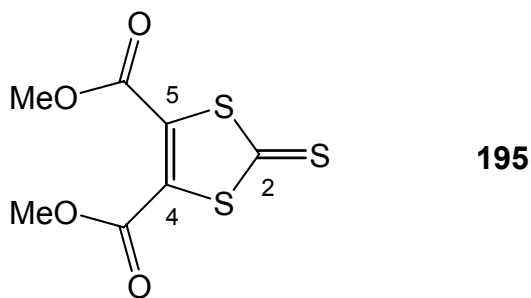
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.82 (s, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 4.14 (dd,  $^3J_{1,2}$  = 5.0 Hz,  $^2J_{1,1}$  = 8.8 Hz, 6H, 1'-H<sub>a</sub>), 3.96 (dd,  $^3J_{1,2}$  = 6.8 Hz,  $^2J_{1,1}$  = 8.8 Hz, 6H, 1'-H<sub>b</sub>), 2.26-2.18 (m, 6H, 2'-H), 1.78-1.57 (m, 18H, 4'-H, 6'-H, 3'-H<sub>a</sub>), 1.49-1.22 (m, 24H, 8'-H, 9'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>a</sub>, 7'-H<sub>a</sub>), 1.18 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz, 18H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.14-1.00 (m, 12H, 3'-H<sub>b</sub>, 9'-H<sub>b</sub>), 0.97 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz, 18H, 4'-CH<sub>3</sub>), 0.98-0.84 (m, 66H, 5'-H<sub>b</sub>, 7'-H<sub>b</sub>, 6'-CH<sub>3</sub>, 8'-CH<sub>3</sub>, 10'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.2 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-10, C-11), 123.5 (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a, C-9a, C-12a), 106.9 (C-1, C-4, C-5, C-8, C-9, C-12), 74.3 (C-1'), 45.4 (C-5'), 44.7 (C-7'), 41.4 (C-3'), 31.6 (C-8'), 30.9 (C-2'), 28.8 (C-9'), 27.5 (C-4', C-6'), 21.3, 21.0 (4'-CH<sub>3</sub>, 6'-CH<sub>3</sub>), 20.0 (8'-CH<sub>3</sub>), 18.3 (2'-CH<sub>3</sub>), 11.2 (C-10') ppm.

## 8.5. Versuche zu Kapitel 6.

### 2-Thiono-1,3-dithiolo-4,5-dicarbonsäuredimethylester (195) <sup>[101]</sup>

Eine Lösung von 25.0 g (0.18 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester **194** in 100 ml Toluol wird mit 24.0 g (0.18 mol) Ethylentrithiocarbonat **183** versetzt und fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 300 ml Pentan zugegeben, und nach Umkristallisation des ausgefallenen Feststoffes aus 120 ml Toluol / 300 ml Pentan wird 2-Thiono-1,3-dithiolo-4,5-dicarbonsäuredimethylester **195** als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 37.9 g (0.15 mol / 84%)

Reinheit: 98% (GC)

DSC: K 84 °C I

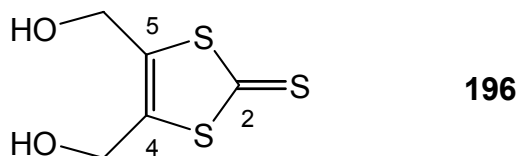
MS (EI):  $m/z$  (%) = 253 (1), 252 (13), 251 (10), 250 (100) [ $\text{M}^+$ ], 419 (1), 221 (2), 219 (12) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 191 (6) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{CO}$ ], 174 (11) [ $\text{C}_3\text{H}_2\text{OS}_3^+$ ], 162 (5) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{OCH}_3 - \text{CO}$ ], 138 (5), 136 (32), 134 (3) [ $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}_3^+$ ], 107 (15), 88 (9), 84 (12), 76 (16), 60 (11), 59 (26), 58 (6) [ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$ ], 45 (10).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.91$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 207.3$  (C-2), 158.1 ( $\text{C=O}$ ), 138.4 (C-4, C-5), 53.7 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

#### 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiol (**196**) <sup>[102]</sup>

Eine Lösung von 15.0 g (60.0 mmol) 2-Thiono-1,3-dithiolo-4,5-dicarbonsäuredimethylester **195** in 120 ml abs. Tetrahydrofuran und 60 ml abs. Ethanol wird bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  unter einer Stickstoffatmosphäre mit 10.4 g (0.12 mol) LiBr versetzt, und 4.80 g (0.13 mol)  $\text{NaBH}_4$  werden portionsweise innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird zwei Tage bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend mit 600 ml Eiswasser versetzt. Die wässrige Phase wird bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung mit 4 N HCl versetzt und sechsmal mit je 100 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (1. 1:1; 2. Essigester) als Laufmittel wird 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiol **196** als gelb-oranger Feststoff erhalten.



Ausbeute: 7.59 g (39.1 mmol / 65%)

Reinheit: 90% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K  $61\text{ }^\circ\text{C}$  I

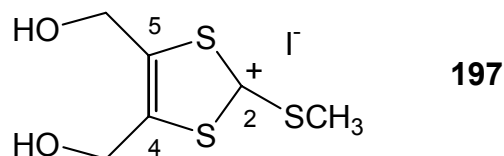
MS (EI):  $m/z$  (%) = 196 (100), 194 (64)  $[\text{M}^+]$ , 178 (6), 176 (13)  $[\text{M}^+ - \text{OH}]$ , 165 (5)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}]$ , 137 (3), 135 (22), 134 (4)  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{S}_3^+]$ , 118 (4), 102 (5), 100 (16), 89 (17), 87 (27), 85 (6)  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+]$ , 76 (18), 72 (11), 69 (10), 64 (6), 59 (13), 55 (8), 45 (15).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 4.80$  (t,  $^3J = 5.6\text{ Hz}$ , 2H, OH), 4.50 (d,  $^3J = 5.5\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 143.0$  (C-4, C-5), 57.9 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ppm.

**4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-methylthio-1,3-dithioliumiodid (197)** <sup>[103]</sup>

Eine Lösung von 10.0 g (51.5 mmol) 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiol **196** in 60 ml Tetrahydrofuran wird unter einer Stickstoffatmosphäre vorsichtig unter Rühren mit 40 ml Methyljodid versetzt. Die Reaktionsmischung wird sechs Stunden bei 60 °C gerührt. Das als hellgelber Feststoff ausgefallene 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-methylthio-1,3-dithioliumiodid **197** wird abfiltriert, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 12.9 g (38.4 mmol / 75%)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

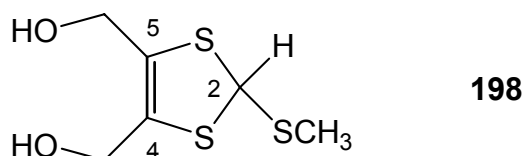
DSC: K 116 °C I

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 4.95 (s, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 4.64 (s, 2H, OH), 3.17 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 205.0 (C-2), 151.7 (C-4, C-5), 58.1 (CH<sub>2</sub>OH), 23.7 (SCH<sub>3</sub>) ppm.

**4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-methylthio-1,3-dithiol (198)** <sup>[103]</sup>

Zu einer Suspension von 10.0 g (29.7 mmol) 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-methylthio-1,3-dithioliumiodid **197** in 100 ml abs. Methanol werden bei 0 °C unter einer Stickstoffatmosphäre 1.46 g (38.5 mmol) NaBH<sub>4</sub> in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml Eiswasser versetzt, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 200 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur wird 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-methylthio-1,3-dithiol **198** als farbloser Feststoff erhalten.





Ausbeute: 5.42 g (25.8 mmol / 87%)

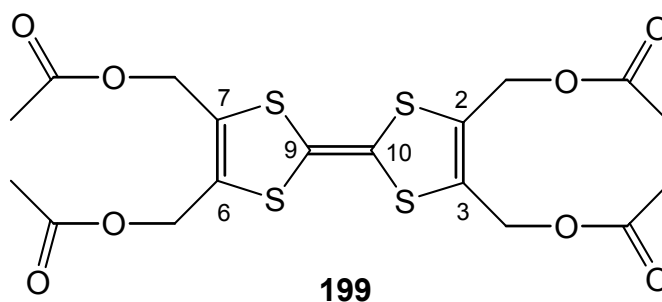
Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 5.92 (s, 1H, 2-H), 4.26-4.12 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 129.4.0 (C-4, C-5), 57.8 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 57.1 (C-2), 11.6 ( $\text{SCH}_3$ ) ppm.

### 2,3,6,7-Tetrakis(acetoxymethyl)tetrathiafulvalen (**199**) <sup>[103]</sup>

Zu einer Suspension von 3.33 g (15.9 mmol) 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-methylthio-1,3-dithiol **198** in 30 ml Essigsäureanhydrid werden bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  unter einer Stickstoffatmosphäre 6.3 ml (51.0 mmol)  $\text{HBF}_4$  (8.0 M in Wasser) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, mit 250 ml Diethylether versetzt und über Nacht bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Etherphase wird dekantiert, und der ausgefallene Feststoff wird zweimal unter jeweils anschließender Dekantierung der Etherphase mit je 100 ml Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet, in 30 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 15 ml Triethylamin versetzt. Nachdem das Ausfallen gelber Kristalle offensichtlich ist, werden weitere 3 ml Triethylamin zugegeben, und die Reaktionsmischung wird noch 20 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird das als oranger Feststoff ausgefallene 2,3,6,7-Tetrakis(acetoxymethyl)tetrathiafulvalen **199** abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 2.83 g (5.74 mmol / 72%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 132  $^\circ\text{C}$  I

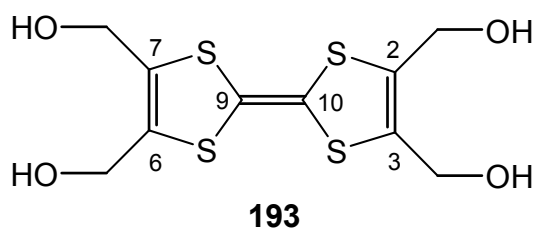
MS (EI):  $m/z$  (%) = 494 (6), 493 (7), 492 (29)  $[M^+]$ , 450 (1)  $[M^+ - \text{Ac}]$ , 433 (3)  $[M^+ - \text{OAc}]$ , 420 (1)  $[M^+ - \text{CH}_2\text{OAc}]$ , 390 (4)  $[M^+ - \text{Ac} - \text{OAc}]$ , 374 (4), 373 (2)  $[M^+ - 2 \times \text{OAc}]$ , 348 (1)  $[M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{OAc}]$ , 331 (3)  $[M^+ - \text{Ac} - 2 \times \text{OAc}]$ , 310 (4), 290 (5)  $[M^+ - 2 \times \text{Ac} - 2 \times \text{OAc}]$ , 279 (3), 273 (1)  $[M^+ - 3 \times \text{CH}_2\text{OAc}]$ , 249 (8), 226 (6), 207 (9), 193 (6), 183 (3), 169 (8), 155 (17)  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{S}_4^+]$ , 125 (12), 113 (48)  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2^+]$ , 99 (100)  $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+]$ , 81 (8), 73 (21)  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+]$ , 41 (18).

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.88 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.09 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.2 (C=O), 129.7 (C-2, C-3, C-6, C-7), 108.3 (C-9, C-10), 58.0 ( $\text{CH}_2$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 2,3,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)tetrathiafulvalen (**193**) <sup>[103]</sup>

Ein Gemisch aus 25 ml Methanol, 12.5 ml Tetrahydrofuran und 2.5 ml Wasser wird mit 2.50 g (5.10 mmol) 2,3,6,7-Tetrakis(acetoxymethyl)tetrathiafulvalen **199** und 2.00 g (35.0 mmol) KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 15 ml Tetrahydrofuran wird das als gelb-oranger Feststoff ausgefallene 2,3,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)tetrathiafulvalen **193** abfiltriert, mit je 20 ml warmem Wasser und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.52 g (4.68 mmol / 92%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

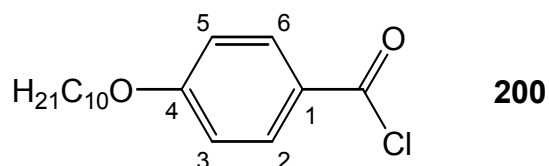
DSC: K 209 °C Zersetzung

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta$  = 5.46 (s, 4H, OH), 4.21 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta$  = 131.7 (C-2, C-3, C-6, C-7), 107.0 (C-9, C-10), 56.6 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**4-Decyloxybenzoylchlorid (200)** <sup>[33]</sup>

In einem 250 ml-Rundkolben werden 13.9 g (0.05 mol) 4-Decyloxybenzoesäure **35** unter einer Stickstoffatmosphäre mit 50 ml Thionylchlorid und fünf Tropfen Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionsmischung wird sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das überschüssige Thionylchlorid bei Normaldruck abdestilliert. Zur vollständigen Entfernung des Thionylchlorids wird der Rückstand zweimal mit je 100 ml Toluol versetzt, wobei das Lösungsmittel jeweils unter Vakuum entfernt wird. 4-Decyloxybenzoylchlorid **200** wird als farbloses Öl erhalten und nicht weiter aufgereinigt.



Ausbeute: 14.8 g (0.05 mol / quant.)

Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

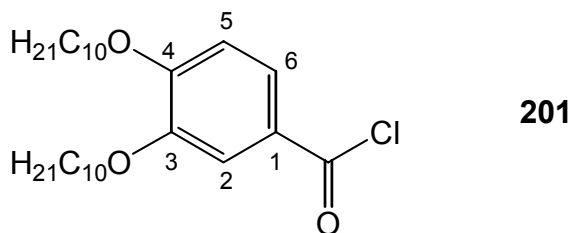
MS (EI):  $m/z$  (%) = 298 (3), 296 (8) [ $M^+$ ], 263 (2), 262 (18), 261 (100) [ $M^+ - Cl$ ], 122 (4), 121 (46), 120 (6) [ $M^+ - Cl - C_{10}H_{21}$ ], 93 (4), 85 (3), 69 (4), 57 (10), 55 (10), 43 (15).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.07 (d, <sup>3</sup> $J$  = 9.0 Hz, 2H, 2-H, 6-H), 6.95 (d, <sup>3</sup> $J$  = 9.0 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 4.04 (t, <sup>3</sup> $J$  = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.88-1.75 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54-1.12 (m, 14H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup> $J$  = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.0 (C-4), 134.0 (C-2, C-6), 125.1 (C-1), 114.7 (C-3, C-5), 68.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.8, 29.5, 29.3, 29.0, 26.0, 22.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**3,4-Didecyloxybenzoylchlorid (201)** <sup>[33]</sup>

In einem 100 ml-Rundkolben werden 3.88 g (8.90 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **36** unter einer Stickstoffatmosphäre mit 20 ml Thionylchlorid und drei Tropfen Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionsmischung wird sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das überschüssige Thionylchlorid bei Normaldruck abdestilliert. Zur vollständigen Entfernung des Thionylchlorids wird der Rückstand zweimal mit je 25 ml Toluol versetzt, wobei das Lösungsmittel jeweils unter Vakuum entfernt wird. 3,4-Didecyloxybenzoylchlorid **201** wird als farbloser Feststoff erhalten und nicht weiter aufgereinigt.



Ausbeute: 3.94 g (8.70 mmol / 97%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 65 °C I

MS (EI):  $m/z$  (%) = 456 (1), 455 (10), 454 (36), 452 (100) [ $\text{M}^+$ ], 419 (1), 418 (8), 417 (27) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 315 (2), 314 (9), 312 (32) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 278 (5), 277 (26) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 174 (14), 172 (43) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 137 (59), 136 (7) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 97 (5), 85 (19), 71 (20), 57 (37), 43 (43).

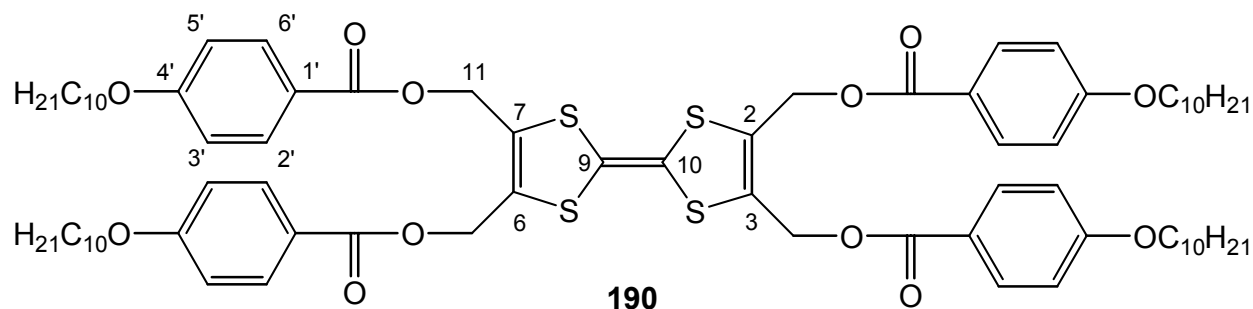
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.79 (dd,  $^3J_{5,6}$  = 8.6 Hz,  $^4J_{2,6}$  = 2.2 Hz, 1H, 6-H), 7.53 (d,  $^4J_{2,6}$  = 2.2 Hz, 1H, 2-H), 6.90 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.6 Hz, 1H, 5-H), 4.12-4.00 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.93-1.77 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.47-1.19 (m, 28H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.3 (COOH), 155.5, 148.7 (C-3, C-4), 127.1, 114.9, 111.6 (C-2, C-5, C-6), 125.0 (C-1), 69.3, 69.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9, 29.5, 29.3, 29.0, 28.9, 25.9, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 2,3,6,7-Tetrakis(4'-decyloxybenzoyloxymethyl)tetrathiafulvalen (190) <sup>[33]</sup>

Eine Suspension von 0.32 g (1.00 mmol) 2,3,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)tetrathiafulvalen **193** in 20 ml abs. Tetrahydrofuran wird bei 0 °C unter einer Stickstoffatmosphäre mit 0.46 g (4.50 mmol) Triethylamin und 55.0 mg (0.45 mmol) Dimethylaminopyridin (DMAP) versetzt. Anschließend wird eine Lösung von 1.33 g (4.5 mmol) 4-Decyloxybenzoylchlorid **200** in 5 ml Tetrahydrofuran innerhalb von fünf Minuten tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur und zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf 100 ml 10%ige Zitronensäurelösung gegeben und zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (10:1  $\rightarrow$  5:1) als Laufmittel

sowie Umkristallisation aus 2 ml Dichlormethan / 30 ml Essigester wird 2,3,6,7-Tetrakis(4'-decyloxybenzoyloxymethyl)tetrathiafulvalen **190** als oranger Feststoff erhalten.



Ausbeute: 0.82 g (0.60 mmol / 60%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 128 °C I

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1364.9$  [ $\text{M}^+$ ]

CHN-Analyse: $\text{C}_{78}\text{H}_{108}\text{O}_{12}\text{S}_4$ (1364.6724)	ber.	C 68.59%	H 7.98%	S 9.37%
	gef.	C 67.93%	H 8.01%	S 9.41%

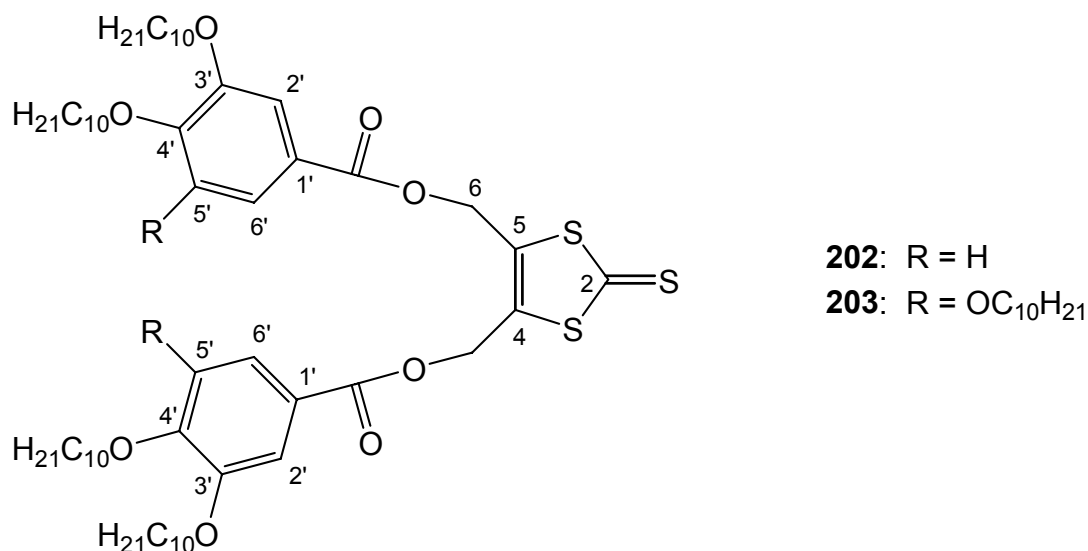
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.96$  (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 8H, 2'-H, 6'-H), 6.88 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H, 3'-H, 5'-H), 5.14 (s, 8H, 11-H), 3.99 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83-1.76 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.22 (m, 56H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.5$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 163.2 ( $\text{C}-4'$ ), 131.8, 114.0 ( $\text{C}-2'$ ,  $\text{C}-3'$ ,  $\text{C}-5'$ ,  $\text{C}-6'$ ), 129.8 ( $\text{C}-2$ ,  $\text{C}-3$ ,  $\text{C}-6$ ,  $\text{C}-7$ ), 121.2 ( $\text{C}-1'$ ), 68.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 58.3 ( $\text{C}-11$ ), 31.8, 29.4, 29.3, 29.0, 25.9, 22.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4,5-Bis(decyloxybenzoyloxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiole (**202**) und (**203**) <sup>[33]</sup>

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wird eine Lösung von 1.44 g (7.00 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Dichlormethan (**202**: 20 ml; **203**: 40 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre bei 0 °C mit 5.00 mmol der Decyloxybenzoesäuren **36** bzw. **42** versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 10 Minuten bei 0 °C gerührt wurde, wird eine Lösung von 244 mg (2.00 mmol) Dimethylaminopyridin (DMAP) und 388 mg (2.00 mmol) 4,5-Bis(hydroxymethyl)-2-thiono-1,3-

dithiol **196** in 45 ml Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Die organische Phase wird zweimal mit je 100 ml 1 N HCl und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (**202**: 12:1  $\rightarrow$  10:1; **203**: 15:1) als Laufmittel werden die 4,5-Bis(decyloxybenzoyloxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiole **202** und **203** als gelbe Feststoffe erhalten.



#### 4,5-Bis(3',4'-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiol (**202**)

Ansatz: 2.17 g (5.00 mmol) 3',4'-Didecyloxybenzoesäure **36**

Ausbeute: 0.90 g (0.88 mmol / 44%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H-NMR}$ )

DSC: K 88 °C I

$R_f = 0.64$  (Petrolether/Essigester 5:1)

MS (EI):  $m/z$  (%) = 1029 (1), 1028 (2), 1027 (4) [ $\text{M}^+$ ], 996 (1), 995 (2), 994 (3) [ $\text{M}^+ - \text{S}$ ], 594 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4$ ], 436 (5), 435 (31), 434 (100) [ $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4^+$ ], 418 (19), 417 (65) [ $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4^+ - \text{OH}$ ], 389 (1) [ $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4^+ - \text{CO}_2$ ], 295 (3), 294 (7) [ $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 277 (13) [ $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21} - \text{OH}$ ], 207 (2), 165 (3), 155 (8), 154 (82) [ $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4^+ - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 137 (11), 85 (9), 71 (10), 55 (23), 42 (29).

UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon_{\max}$ ) = 362 (4.17), 294 (4.22), 266 (4.44), 224 (4.70), 202 (4.67) nm.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.61 (dd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 2.0 Hz, 2H, 6'-H), 7.49 (d, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 2.0 Hz, 2H, 2'-H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.6 Hz, 2H, 5'-H), 5.33 (s, 4H, 6-H), 4.06-4.01 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86-1.79 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60-1.44 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40-1.21 (m, 48H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

[illegible]

Ansatz: 2.96 g (5.00 mmol) 3',4',5'-Tridecyloxybenzoesäure **42**  
 Ausbeute: 1.57 g (1.17 mmol / 59%)  
 Reinheit: >95% (<sup>1</sup>H-NMR)

DSC: K 62 °C I

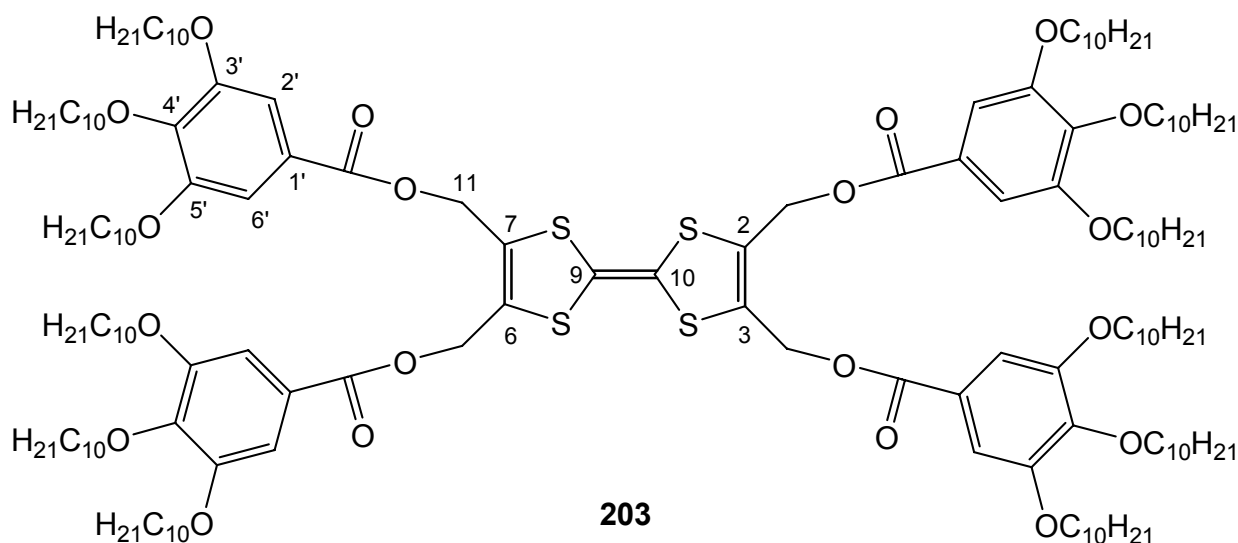
MS (EI):  $m/z$  (%) = 1342 (2), 1341 (5), 1340 (8), 1339 (9) [ $M^+$ ], 1199 (0.4) [ $M^+ - C_{10}H_{21}$ ], 750 (1) [ $M^+ - C_{37}H_{68}O_5$ ], 593 (9), 592 (38), 591 (100) [ $C_{37}H_{69}O_5^+$ ], 575 (9) [ $C_{37}H_{69}O_5^+ - O$ ], 547 (2) [ $C_{37}H_{69}O_5^+ - CO_2$ ], 451 (8), 450 (25) [ $C_{37}H_{69}O_5^+ - C_{10}H_{21}$ ], 434 (11) [ $C_{37}H_{69}O_5^+ - C_{10}H_{21} - O$ ], 310 (7) [ $C_{37}H_{69}O_5^+ - 2 \times C_{10}H_{21}$ ], 171 (8), 170 (67), 169 (13) [ $C_{37}H_{69}O_5^+ - 3 \times C_{10}H_{21}$ ], 97 (5), 85 (16), 71 (17), 57 (38), 43 (41).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.22 (s, 4H, 2'-H, 6'-H), 5.34 (s, 4H, 6-H), 4.06-3.96 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.89-1.68 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55-1.18 (m, 84H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.6 (C=O), 153.0 (C-3', C-5'), 143.2 (C-4'), 138.9 (C-4, C-5), 123.0 (C-1'), 108.2 (C-2', C-6'), 73.5, 69.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 58.0 (C-6), 31.9, 30.3, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 2,3,6,7-Tetrakis(3',4',5'-tridecyloxybenzoyloxymethyl)tetrathiafulvalen (191) <sup>[33]</sup>

Zu einer Lösung von 803 mg (0.60 mmol) 4,5-Bis(3',4',5'-tridecyloxybenzoyloxymethyl)-2-thiono-1,3-dithiol **203** in 8 ml Toluol wird unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur eine Lösung von 144 mg (0.42 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 10 ml Toluol tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und über Kieselgel filtriert. Das Kieselgel wird mit 200 ml Toluol gewaschen und anschließend auf 300 ml Dichlormethan gegeben. Nachdem die Suspension zwei Stunden gerührt wurde, wird das Kieselgel abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (19:1) als Laufmittel wird 2,3,6,7-Tetrakis(3',4',5'-tridecyloxybenzoyloxymethyl)tetrathiafulvalen **203** als tieforanger Feststoff erhalten.



Ausbeute: 60.0 mg (3.00  $\mu\text{mol}$  / 8%)

Reinheit: >95% ( $^1\text{H}$ -NMR)

DSC: K 65  $^\circ\text{C}$  [4.38  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] Col 75  $^\circ\text{C}$  [23.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] I

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 2614.3 [ $\text{M}^+$ ]



$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.22 (s, 8H, 2'-H, 6'-H), 5.16 (s, 8H, 11-H), 4.02-3.97 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83-1.70 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50-1.43 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.37-1.18 (m, 144H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.89-0.86 (m, 36H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 152.9 (C-3', C-5'), 142.9 (C-4'), 130.0 (C-2, C-3, C-6, C-7), 123.5 (C-1'), 108.5 (C-9, C-10), 108.2 (C-2', C-6'), 73.5, 69.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 58.7 (C-11), 31.9, 30.3, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421-441.
- [2] a) O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462-472. b) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle*, W. Engelmann Verlag, Leipzig, **1904**.
- [3] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**, S. 360.
- [4] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273-474.
- [5] J. W. Goodby, G. W. Gray in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1, Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, VCH, Weinheim, **1998**, S. 17-23.
- [6] D. Pauluth, T. Geelhaar, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 9-15.
- [7] a) J. W. Goodby, R. Blinc, N. A. Clark, S. T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino, B. Zeks, *Ferroelectric Liquid Crystals*, Gordon and Breach, Philadelphia, **1991**. b) J. W. Doane, N. A. Vaz, B.-G. Wu, S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 269-271. c) N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36, 899-901. d) M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, 18, 127-128.
- [8] a) G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 335-349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 348-362. b) P. L. Rinaldi, M. Wilk, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2141-2146.
- [9] a) G. Englert, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **1964**, 19A, 172-177. b) A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, 11, 462-464.
- [10] a) P. de Maria, A. Lodi, B. Samori, F. Rustichelli, G. Torquati, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 653-656. b) J. P. Otruba III, R. G. Weiss, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3448-3453.
- [11] G. Brown, *Chem. unserer Zeit* **1968**, 2, 42-51.
- [12] W. E. Woodmansee, *Appl. Optics* **1968**, 7, 1721-1727.
- [13] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 7, 471-480.
- [14] J. Eskilden, T. Reenberg, J. B. Christensen, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1637-1640.
- [15] B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 70-71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 82-83.
- [16] a) P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor&Francis, London, **1997**, S. 81-92. b) S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 3-14.
- [17] J. Barberá in *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, Hrsg.: J. L. Serrano, VCH, Weinheim, **1996**.
- [18] J. Barberá, O. A. Rakitin, M. B. Ros, T. Torroba, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 308-312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 296-299.
- [19] a) J. Kopitzke, J. H. Wendorff, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 4-16. b) N. Boden, B. Movaghar in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, VCH, Weinheim, **1998**, S. 781-798.
- [20] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141-143.

- [21] a) T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sandler, V. Stümpflen, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 48-52. b) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768-1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609-1611.
- [22] A. Stracke, J. H. Wendorff, D. Goldmann, D. Janietz, B. Stiller, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 282-285.
- [23] C. Escher, *Kontakte* **1986** (2), 3-12.
- [24] K. Ishimura, S. Furumi, S. Morino, M. Kidowaki, M. Nakagawa, M. Ogawa, Y. Nishimura, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 950-953.
- [25] H. Monobe, K. Awazu, Y. Shimizu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1495-1499.
- [26] J. Barberá, R. Iglesias, J. L. Serrano, T. Sierra, M. R. de la Fuente, B. Palacios, M. A. Pérez-Jubindo, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2908-2918.
- [27] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [28] C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthete, *J. Phys. Colloq.* **1979**, *40*, C3-17.
- [29] a) C. J. Booth, H. Coles in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A, Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, VCH, Weinheim, **1998**, 303-409. b) S. M. Kelly, S. T. Lagerwall in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, VCH, Weinheim, **1998**, 493-664.
- [30] a) M. Morr, C. Proppe, V. Wray, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 2001-2004. b) M. Morr, V. Wray, J. Fortkamp, R. D. Schmid, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 433-439.
- [31] a) M. Ebert, G. Frick, C. Baehr, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 293-309. b) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 934-938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 914-918.
- [32] a) A. Schultz, S. Laschat, A. P. Abbott, M. Langner, T. B. Reeve, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 3356-3361. b) M. Möller, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, H. Bengs, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 17-36.
- [33] R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, J. Barbera, J. L. Serrano, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3895-3912.
- [34] N. Latif, I. Zeid, N. Mishriky, *Chem. Ind. (London)* **1969**, 754.
- [35] a) R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5847-5856. b) J. L. Muzyka, M. A. Fox, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4549-4552. c) W. L. Leigh, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 3061-3075.
- [36] R. Rathore, S. V. Lindeman, A. S. Kumar, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6931-6939.
- [37] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **1984**, *30*, 3-10. b) R. J. Olsen, R. E. Buckles, *J. Photochem.* **1979**, *10*, 215-220.
- [38] a) K. Gustav, M. Bölke, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 447-448. b) A. Hoekstra, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 1716-1721, 1722-1729.
- [39] A. Pegenau, T. Hegemann, C. Tschierske, S. Diele, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1643-1660.

- [40] a) J. L. Schulte, S. Laschat, V. Vill, E. Nishikawa, H. Finkelmann, M. Nimtz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2499-2506. b) J. Malthete, A. M. Levelut, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 94-96.
- [41] T. M. Swager, H. Zheng, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 260, 301-306.
- [42] U. Stebani, G. Lattermann, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 578-581.
- [43] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 398-403.
- [44] H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch. A*, **1985**, 40, 149-160.
- [45] D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 553-554.
- [46] a) J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3255-3266. b) A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2582-2609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2442-2469.
- [47] a) K. Praefcke, D. Singer in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, VCH, Weinheim, **1998**, 945-967. b) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525-5534.
- [48] a) A. Omenat, J. Barbera, J. L. Serrano, S. Houbrecht, A. Persoons, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1292-1295. b) V. Percec, C.-H. Ahn, T. K. Bera, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1070-1083. c) E. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2327-2331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2205-2208.
- [49] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, 24, 2289-2292.
- [50] H. Brechbühler, H. Büchli, E. Hatz, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 1746-1771.
- [51] K. Ohta, H. Ema, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 147, 61-78.
- [52] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**, S. 419f.
- [53] A. Williams, I. T. Ibrahim, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 589-636. Zum Mechanismus s. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Verlag Wiley-Interscience, New York, **1992**, S. 395.
- [54] a) J. Barberá in *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, Hrsg.: J. L. Serrano, VCH, Weinheim, **1996**, S. 325-348. b) A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.* **1983**, 80, 149-161.
- [55] D. McKie, C. McKie, *Essentials of Crystallography*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1986**, S. 180-184.
- [56] a) N. Miyauro, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519. b) A. Suzuki, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 1749-1758. c) N. Miyauro, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- [57] M. G. Banwell, J. M. Cameron, M. Corbett, J. R. Dupuche, E. Hamel, *Aust. J. Chem.* **1992**, 45, 1967-1982.
- [58] T. Kawaki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 1499-1500.

- [59] a) A. A. Moroz, M. S. Shvartsberg, *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 679-689. b) F. Ullmann, P. Sponagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2211-2212.
- [60] a) Á. Gottsegen, M. Nógradi, B. Vermes, M. Kajtár-Peredy, E. Bihátsi-Kasai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 315-318. b) Z. Dienes, M. Nógradi, B. Vermes, M. Kajtár-Peredy, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 1141-1143. c) M. Kodama, Y. Shiobara, H. Sumitomo, K. Matsuyuma, M. Tsukamoto, C. Harada, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 72-77.
- [61] a) L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 78-93. b) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1995**, S. 1158-1166.
- [62] M. Hird, K. J. Toyn, A. J. Slaney, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2337-2350.
- [63] T. W. Bell, F. Guzzo, M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3115-3122.
- [64] a) M. R. Truter in *Structure & Bonding 16: Alkali Metal Komplexes With Organic Ligands*, Hrsg.: J. D. Dunitz, P. Hemmerich, S. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, R. J. P. Williams, Springer, Berlin, **1973**, S. 71-112. b) D. Bright, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1544-1550.
- [65] J. W. Goodby, G. H. Mehl, I. M. Saez, R. P. Tuffin, G. Mackenzie, R. Auzély-Velty, T. Benvegnu, D. Plusquellec, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2057-2070.
- [66] a) B. Neumann, T. Hegemann, R. Wolf, C. Tschierske, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 105-106. b) B. Neumann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 241-244. c) Y.-E. He, M.-G. Xie, L.-Z. Li, L.-Y. Liao, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *304*, 165-169. d) Q. Jiang, L.-Z. Li, M.-G. Xie, J.-W. Ran, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *302*, 323-331. e) G.-X. He, F. Wada, K. Kikukawa, S. Shinkai, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 541-548.
- [67] C. F. van Nostrum, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1027-1030.
- [68] J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794-1796.
- [69] a) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, W. Paulus, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 276-280. b) S. Zamir, R. Poupko, Z. Luz, B. Hüser, C. Boeffel, H. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1973-1980.
- [70] a) C. T. Imrie in *Structure & Bonding 95: Liquid Crystals II*, Hrsg.: D. M. P. Mingos, Springer, Berlin, **1999**, S. 170-172. b) N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, A. El-Mansoury, P. S. Martin, Z. Lu, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1391-1402. c) N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, P. S. Martin, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1857-1860.
- [71] J. L. Schulte, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, Juni **1998**.
- [72] N. Boden, R. C. Borner, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, M. V. Jesudason, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 859-869.
- [73] G. W. Buchanan, M. F. Rastegar, G. P. A. Yap, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 195-200.

- [74] J. L. Schulte, S. Laschat, *Synthesis* **1999**, 475-478.
- [75] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Verlag Wiley-Interscience, New York, **1992**, S. 665-666.
- [76] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 924-927.
- [77] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1994**, 465-466.
- [78] C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthete, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *71*, 111-135.
- [79] N. D. Lowe, C. D. Garner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2197-2207.
- [80] A. Giroux, Y. Han, P. Prasit, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3841-3844.
- [81] a) H. Meier, B. Rose, *J. prakt. Chem.* **1998**, *340*, 536-543. b) E. Brenna, C. Fuganti, S. Serra, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 901-904.
- [82] a) R. J. Bushby, C. Hardy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1996**, 721-723. b) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **1984**, *30*, 18-20.
- [83] T. Yatabe, M. A. Harbison, J. D. Brand, M. Wagner, K. Muellen, P. Samori, J. P. Rabe, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1519-1526.
- [84] a) A. Hofmanová, J. Koryta, M. Březina, M. L. Mittal, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, 73-76. b) J. J. Dechter, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 845-846. c) H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600-606.
- [85] J. Malthete, C. Destrade, N. H. Tinh, J. Jaques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1981**, *64*, 233-238.
- [86] S. Chandrasekhar in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, VCH, Weinheim, **1998**, S. 758-759.
- [87] a) M. Weck, A. R. Dunn, K. Matsumoto, G. W. Coates, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2909-2912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2741-2745. b) C. V. Yelamaggad, V. Prasad, M. Manickam, S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *325*, 33-41. c) C. Destrade, T. H. Nguyen, J. Malthete, J. Jaques, *Phys. Lett. Sec. A* **1980**, *79*, 189-192.
- [88] J. Fortkamp, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1994**.
- [89] G. Heppke, D. Löttsch, M. Morr, L. Ernst, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1993-1999.
- [90] G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein, B. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 964-965.
- [91] N. H. Tinh, M. Bernaud, G. Sigaud, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *65*, 307-314.
- [92] H. Naarmann, M. Hanack, R. Mattmer, *Synthesis* **1994**, *5*, 477-478.
- [93] J.-M. Chapuzet, J. Simonet, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 791-798.
- [94] S. Kumar, M. Manickam, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1615-1616.

- [95] a) S. R. Waldvogel, R. Fröhlich, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2580-2583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2472-2475. b) S. R. Waldvogel, A. R. Wartini, P. H. Rasmussen, J. Rebek, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3515-3518.
- [96] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1980**, S. 174.
- [97] G. Pelzl, D. Demus, H. Sackmann, *Z. Phys. Chem.* **1968**, *238*, 22-32.
- [98] J. W. Park, C. S. Bak, M. M. Labes, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4398-4400.
- [99] a) N. Boden, R. J. Bushby, J. F. Hubbard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *304*, 195-200. b) K. Praefke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 147-159.
- [100] a) S. Mahlstedt, D. Janietz, A. Stracke, J. H. Wendorff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 15-16. b) A. Stracke, J. H. Wendorff, D. Janietz, S. Mahlstedt, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 667-670. c) V. V. Tsukruk, H. Bengs, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1996**, 754-757.
- [101] B. R. O'Connor, F. N. Jones, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2002-2005.
- [102] J. O. Jeppesen, K. Takimiya, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis* **1999**, 803-810.
- [103] M. A. Fox, H. Pan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6519-6527.
- [104] a) A. Pegenau, X. H. Cheng, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 465-467. b) M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1998**, *323*, 1-67.
- [105] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. J. W. Vermeulen, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3286-3290.
- [106] R. E. Buckles, W. D. Womer, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5055-5058.
- [107] R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1271-1282.
- [108] J. F. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 702-711.
- [109] M. Draye, A. Favre-Régouillon, R. Chomel, R. Faure, A. Guy, J. Foos, M. Lemaire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 183-198.
- [110] Die spektroskopischen Daten aller 4-Brom-1,2-dialkyloxybenzole entsprechen den in D. Stewart, G. S. McHattie, C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 47-52 für **138** angegebenen Werten.
- [111] R. Freudenmann, B. Behnisch, M. Hanack, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1618-1624.
- [112] C. K. Lai, Y.-S. Pang, C.-H. Tsai, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2605-2610.
- [113] M. Morr, J. Fortkamp, S. Rühle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2567-2569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2460-2462.
- [114] F. Toda, K. Tanaka, T. Matsumoto, T. Nakai, I. Miyahira, K. Hirotsu, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 39-45.

## 10. Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
BuLi	Butyllithium
Col <sub>(h)</sub>	(hexagonal) columnare Mesophase
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DME	Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
dppf	(Diphenylphosphino)ferrocen
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie
I	isotrope Phase
IR	infrarot
K	kristalline Phase
LCD	Liquid Crystal Display
M	Molar (mol·l <sup>-1</sup> )
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
N	nematische Mesophase
n.b.	nicht beobachtet
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Sm	smektische Mesophase
THF	Tetrahydrofuran



## Danksagung

Der größte Dank gebührt Frau Prof. Dr. Sabine Laschat für die Themenstellung und die hervorragende Betreuung der Arbeit, insbesondere für die stete Gesprächsbereitschaft und im letzten halben Jahr für die prompte Beantwortung von Emails. Zusätzlich bedanke ich mich ganz herzlich für den kreativen Freiraum und die Sicherstellung der finanziellen Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, Axel Monsees, Jörg Schulte, Volker Derdau, Tim Dickner, André Hätzelt, Dagmar Bentz, Oliver Koepler, Armand Becheanu und Roxana Judele sowie zahlreichen Diplomanden und Sokrates-Austauschstudenten meinen Dank für die herzliche Aufnahme, die gute Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft im Arbeitskreis aussprechen. Oliver sei zusätzlich für Korrekturlesen und Megabits/s gedankt. Darüber hinaus bedanke ich mich für die arbeitsgruppenübergreifende Kooperation (aka Caipirinhas) innerhalb des Instituts.

Nicht zu unterschätzen ist die Unterstützung dieser Arbeit durch die spektroskopischen und technischen Abteilungen im Hause. Besonders erwähnen möchte ich die Mitarbeiter der NMR-Abteilung, Petra Holba-Schulz, der Massenspektrometrie, Dr. Ulrich Papke und Doris Döring, sowie der UV/IR-Spektroskopie, Karin Kadhim. Vielen Dank für die Aufnahme zahlloser Spektren. Weiterer Dank gebührt den Mitarbeitern der Glastechnischen, Elektronischen und Feinmechanischen Werkstätten für die apparative Unterstützung und den Mitarbeitern des Instituts für Pharmazeutische Chemie für die Durchführung der Elementaranalysen.

Keinesfalls vergessen darf ich den Dank an Dr. Siegmund Diele von der Universität Halle für die Durchführung einiger DSC-Messungen und insbesondere der Röntgenbeugungsexperimente. Vielen Dank auch an Dr. Manfred Nimtz von der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF) für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren und an Dr. Michael Morr von der GBF für die Substanzproben und die damit verbundene Ermöglichung der Arbeiten an den chiralen Triphenylenen. Ebenfalls vielen Dank an Dagmar Goedecke und den Förderverein der Freunde des Instituts für Organische Chemie (FIOC) für die finanzielle Unterstützung der Teilnahme an einer Reihe von Tagungen und Fortbildungen.

Ebenso wichtig wie die berufliche ist die private Unterstützung. In diesem Zusammenhang gilt ein ganz herzlicher Dank meinen Eltern für die Ermöglichung meines Studiums und Merrie, meiner Familie und meinen Freunden für eben diese Unterstützung.



## Lebenslauf

Name: Andreas Schultz  
Geburtsdatum: 23.5.72  
Geburtsort: Braunschweig

### Schulbildung

1978 - 1982      Grundschule Heinrichstraße, Braunschweig  
1982 - 1984      Orientierungsstufe Franzses Feld, Braunschweig  
1984 - 1991      Gymnasium Gaußschule, Braunschweig  
23.5.1991      Allgemeine Hochschulreife, Gymnasium Gaußschule Braunschweig  
1.7.1991 -      Zivildienst  
30.9.1992

### Studium und Promotion

1.10.1992 -      Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig  
31.3.1998  
28.7.1994      Vordiplom im Fach Chemie  
Sept. 1994 -      Auslandsstudium (Chemie) an der University of Birmingham, Birming-  
Juli 1995      ham, UK; gefördert durch ein ERASMUS-Stipendium  
Juli/Aug. 1997      Mündliche Diplomprüfungen  
Okt. 1997 -      Diplomarbeit „Synthese und Eigenschaften neuartiger flüssigkristalliner  
März 1998      Redoxsysteme auf der Basis von Triphenylenen“ in der Arbeitsgruppe von  
Frau Prof. Dr. S. Laschat am Institut für Organische Chemie der Tech-  
nischen Universität Braunschweig  
31.3.1998      Diplom im Fach Chemie  
April 1998 -      Experimentelle Arbeiten zur Dissertation „Neuartige schaltbare columnare  
Sept. 2002      Flüssigkristalle“ in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. S. Laschat am  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig  
10.02.2003      Einreichung der Dissertation  
16.04.2003      Mündliche Promotionsprüfung

## Publikationen und Tagungsbeiträge

*Synthesis of novel donor-acceptor twins*, Andreas Schultz, Sabine Laschat, Andrew P. Abbott, Martin Langner, Toby B. Reeves, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2000**, 3356-3361.

*Synthesis of Novel Redox Systems Based on Triphenylene Derivatives*, Andreas Schultz, Sabine Laschat, *37<sup>th</sup> IUPAC Congress / 27<sup>th</sup> GDCh General Meeting*, 14.-19. August, **1999**, Berlin.